

Numéro d'ordre : D.U. 1249

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

N°: 295

**THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

(Spécialité : Physique de l'atmosphère)

PAR

**Maud LERICHE**

Diplômée d'Etudes Approfondies

**Développement d'un modèle de chimie multiphase couplé à un  
modèle de microphysique quasi-spectral : Application à un  
événement nuageux échantillonné au Puy de Dôme**

Soutenue publiquement le 8 décembre 2000, devant la commission d'examen

Rapporteur	Michel Legrand
Rapporteur	Christian George
Président	Andréa Flossmann
Examineur	Anne Monod
Directeur de thèse	Nadine Chaumerliac
Co-directeur de thèse	Bernard Aumont
Invité	Anthony Carlier
Invité	Pierre Plion

"Vie qui ne peut ni ne veut plier sa voile, vie que les vents ramènent fourbue à la glu du rivage, toujours prête cependant à s'élancer par-dessus l'hébétude, vie de moins en moins garnie, de moins en moins patiente, désigne-moi ma part si tant est qu'elle existe, ma part justifiée dans le destin commun au centre duquel ma singularité fait tâche mais retient l'amalgame."

*René CHAR, "Fureur et Mystère. Feuilles d'Hypnos", Gallimard.*

## Remerciements

Ce travail a été financé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et cofinancé par EDF (Electricité de France), je les remercie vivement d'avoir soutenu ce projet de recherche novateur parfois en amont de leurs propres recherches...

*Je tiens d'abord à rendre hommage à mon professeur de physique de terminale qui a éveillé en moi une passion pour les sciences physique qui m'a finalement conduite à effectuer ce travail de thèse.*

*Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Météorologie Physique de Clermont-Ferrand dont le directeur était le Professeur Harumi Isaka, puis Nadine Chaumerliac. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.*

*Je voudrais aussi ici exprimer ma gratitude à ma directrice de thèse, Nadine Chaumerliac, d'abord pour avoir pensé à moi pour ce sujet de thèse et également pour son aide précieuse de tous les instants au cours de ce travail. Ces trois années de travail resteront un bon souvenir pour moi malgré les nombreux moments de doute grâce en partie à nos nombreuses discussions que ce soit dans le cadre de ce travail ou dans un cadre plus large.*

*Je n'oublierais pas Bernard Aumont qui a co-dirigé ce travail et ses critiques objectives qui m'ont aidé à prendre du recul tout au long de ces trois ans.*

*Je suis très reconnaissante au Dr. Michel Legrand et Christian George pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi qu'à Andréa Flossmann pour avoir présidé le jury.*

*Je tiens à remercier chaleureusement ici Anne Monod qui m'a apporté tout son savoir de chimiste et m'a appris à réfléchir avec ce raisonnement de chimiste qui me semblait si obscur au début de ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont aux organismes qui ont soutenu mon travail et plus particulièrement à M. Plion, Ingénieur EDF et à M. Carlier, représentant de l'ADEME, pour avoir participé au jury.*

*Durant ce travail, plusieurs personnes au sein du laboratoire m'ont aidé par des discussions riches et nombreuses et tout particulièrement Paolo Laj, Harumi Isaka ou encore Nicole Audiffren et bien sûr Sylvie et Guy Cautenet.*

*Je n'oublie pas un grand merci au personnel informatique, Anne Marie Lanquette, Yves Pointin et tout particulièrement Françoise Besserve qui, malgré sa surcharge de travail, a toujours été très disponible en réponse à mes fréquentes sollicitations pour des problèmes informatiques.*

*Pour tous les petits détails pratiques (photocopies, recherche d'article, papeteries, etc...), je voulais remercier les personnels administratifs ; d'abord Odette Guillot qui a, maintenant, quitté le laboratoire, Sylviane Bondoux et tout particulièrement Cécile Yvetot avec qui j'ai toujours un grand plaisir à travailler.*

*Un grand merci également aux autres membres du laboratoire que je n'ai pas encore cités comme Lolo toujours prêt à rendre service, ou encore Pipiche qui m'a été d'une aide précieuse pour l'exploitation des données du Puy de Dôme. Je n'oublierais pas les thésards du LaMP, les anciens et ceux qui continuent. Parmi les anciens, une pensée pour Guilène, Freddy, Manu et Bruno qui m'ont appris à affronter les moments de découragement. Parmi les nouveaux, merci à Gilles*

*toujours pleins d'idées et à Fanny qui sait si bien écouter. Que tous soient assurés de mon amicale et sincère reconnaissance.*

*Je ne pourrais pas ne pas remercier mes amis du Cantal qui ont su me changer les idées et tout particulièrement, Lionel, mon chéri, pour son réconfort permanent.*

*Enfin, une pensée pour mes parents, Martine et Polo sans qui je ne serais pas là ! Je leur dédie ce travail à tous les deux.*

---

## TABLE DES MATIERES

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : LA CHIMIE MULTIPHASE DANS LA TROPOSPHERE, PARAMETRES SENSIBLES ...</b>	<b>4</b>
<b>1. Connaissances physico-chimiques .....</b>	<b>4</b>
1.1. L'équilibre de Henry .....	4
1.1.1. Cas d'une solution idéale .....	4
1.1.2. Cas d'une solution non idéale .....	6
1.1.2.1. Définition de l'activité d'une espèce chimique .....	6
1.1.2.2. Solution d'acide sulfurique .....	8
1.1.2.3. Effet d'un sel dans la solution .....	8
1.1.3. Estimation des constantes de Henry pour les composés organiques volatils (COVs) .....	9
1.2. La cinétique de transfert de masse entre la phase gazeuse et aqueuse.....	11
1.2.1. Théorie de la cinétique de transfert de masse .....	11
1.2.2. Mise en équation.....	15
1.2.3. Valeurs des coefficients d'accommodation .....	16
1.2.4. Valeurs des coefficients de diffusion en phase gazeuse.....	17
1.2.5. Déviation par rapport à la loi de Henry.....	17
1.2.5.1. Quantification de la déviation par rapport à la loi de Henry.....	18
1.2.5.2. Valeurs de la déviation par rapport à la loi de Henry.....	19
1.3. Réactivité dans les phases condensées troposphériques .....	21
1.3.1. Chimie des HO <sub>x</sub> .....	21
1.3.1.1. Mise en évidence par les campagnes de mesures .....	21
1.3.1.2. Chimie des HO <sub>x</sub> dans les nuages et les aérosols.....	22
1.3.2. Chimie des composés azotés en présence de nuages ou d'aérosols humides .....	24

1.3.3. Chimie des composés soufrés en présence de nuages ou d'aérosols humides : conversion du S(IV) en S(VI).....	25
1.3.4. Chimie des composés organiques volatiles en présence de nuages ou d'aérosols humides.....	30
1.3.4.1. Mesures des COVs oxygénés dans la troposphère et évidence de leurs interactions avec les nuages et les aérosols humides .....	31
1.3.4.2. Mécanisme général de l'oxydation des COVs en phase aqueuse .....	34
1.3.4.3. Valeurs des constantes des réactions d'oxydation des COVs oxygénés en phase aqueuse.....	36
1.3.4.4. Ozonolyse des alcènes en phase aqueuse.....	41
1.3.4.5. Rôle possible des COVs oxygénés présents dans la phase aqueuse atmosphérique .....	42
1.3.5. Chimie des halogènes .....	45
1.4. Conclusion .....	46
<b>2. Connaissances structurelles.....</b>	<b>46</b>
2.1. Connaissances générales sur les aérosols et les nuages .....	47
2.1.1. Les différents types d'aérosols : composition et distribution en taille.....	47
2.1.2. Les différents types de nuages .....	50
2.2. Processus microphysiques .....	52
2.2.1. Nucléation.....	52
2.2.2. Condensation.....	53
2.2.3. Processus de collision et de coalescence .....	53
2.2.4. Evaporation .....	54
2.2.5. Sédimentation .....	54
2.3. La composition chimique des gouttes dépend de leur taille : mise en évidence par les campagnes de mesures .....	55
2.3.1. Instrumentation.....	55
2.3.2. Résultats des mesures des concentrations aqueuses en fonction de la taille des gouttes.....	56
2.4. Les modèles couplés de chimie multiphase et de microphysique.....	61

2.5. Conclusion .....	72
<hr/>	
<b>CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENT ET TESTS D'UN MODELE DE CHIMIE TROPOSPHERIQUE MULTIPHASE.....</b>	<b>74</b>
<b>1. Validation du code en phase gazeuse.....</b>	<b>74</b>
1.1. Choix du modèle en phase gazeuse et protocole d'intercomparaison .....	74
1.2. Elaboration du mécanisme chimique en phase gazeuse.....	76
1.2.1. Mécanisme réactionnel.....	76
1.2.2. Description des scénarios.....	76
1.3. Résultats de l'intercomparaison du modèle de Madronich et Calvert (1990).....	80
1.4. Conclusion .....	88
<b>2. Structure du modèle de chimie multiphase.....</b>	<b>89</b>
2.1. Description du modèle de Madronich et Calvert (1990) .....	89
2.2. Introduction de la phase aqueuse dans le modèle. ....	91
2.2.1. Introduction du transfert de masse entre la phase gazeuse et aqueuse .....	92
2.2.2. Prise en compte de la réactivité en phase aqueuse .....	94
2.2.2.1. Calcul des taux de réactions en phase aqueuse .....	94
2.2.2.2. Phase de sélection du mécanisme réactionnel en phase aqueuse.....	95
2.3. Résumé de la structure du modèle de chimie multiphase .....	96
<b>3. Validation sur le mécanisme réactionnel de Jacob (1986) et premiers tests.....</b>	<b>97</b>
3.1. Comparaison avec les simulations de Jacob (1986).....	97
3.1.1. Conditions des simulations.....	97
3.1.2. Résultats des simulations.....	103
3.2. Tests sur les simulations mises en place d'après Jacob (1986) .....	105
3.2.1. Variabilité du contenu en eau liquide .....	105
3.2.2. Tests sur le facteur de répartition entre les phases.....	107
3.2.2.1. Introduction.....	107
3.2.2.2. Etude en fonction du pH.....	107

3.2.2.3. <i>Etude en fonction du contenu en eau liquide</i> .....	108
<b>4. Développement et tests du module de microphysique</b> .....	<b>110</b>
4.1. Introduction .....	110
4.2. Développement d'un module de microphysique quasi-spectral .....	111
4.2.1. <i>Equations prédictives et distributions des gouttes</i> .....	111
4.2.2. <i>Paramétrisation des processus microphysiques</i> .....	112
4.2.2.1. <i>Autoconversion</i> .....	112
4.2.2.2. <i>Accrétion</i> .....	113
4.2.2.3. <i>Autocollection</i> .....	114
4.2.2.4. <i>Sédimentation</i> .....	114
4.2.2.5. <i>Evaporation</i> .....	115
4.2.3. <i>Tests du module : production de la pluie dans un cas maritime et continental</i> ....	115
<b>5. Couplage entre le modèle de chimie multiphase et le module de microphysique</b> .....	<b>117</b>
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>119</b>
<hr/>	
<b>CHAPITRE 3 : MODELISATION DE LA CHIMIE DES NUAGES AU SOMMET DU PUY DE DOME (FRANCE)</b> .....	<b>121</b>
<b>1. Modèle de chimie multiphase : Leriche et al. (Atm. Env., 2000a)</b> .....	<b>121</b>
1.1. Résumé de l'article .....	121
1.2. Article de Leriche et al. (Atm. Env., 2000a) .....	122
<b>2. Couplage entre le modèle de chimie multiphase et un modèle de microphysique quasi-spectral : Leriche et al. (2000b)</b> .....	<b>145</b>
2.1. Résumé de l'article .....	145
2.2. Article Leriche et al. (2000b) .....	146
<b>3. Conclusion</b> .....	<b>168</b>
<hr/>	
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>169</b>
<hr/>	
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>173</b>



## LISTE DES FIGURES :

Figure 1-1. Vue d'ensemble des valeurs des constantes de Henry pour quelques espèces d'intérêt troposphérique, d'après Sander (1999b). -----	6
Figure 1-2. Construction de la matrice de connexion pour le propane ( $C_4H_{10}$ ) et détermination des poids. -----	10
Figure 1-3. Processus physico-chimiques subis par l'espèce A en présence d'une gouttelette de rayon a. -----	12
Figure 1-4. Temps caractéristiques associés à la diffusion en phase aqueuse ( $\tau_{da}$ ), en phase gazeuse ( $\tau_{dg}$ ) et au transport interfacial ( $\tau_i$ ) en fonction du rayon de la gouttelette. $\tau_i$ est calculé pour une masse moléculaire de $30 \text{ g.mol}^{-1}$ et une température de $298^\circ\text{K}$ . D'après Schwartz (1986).-----	14
Figure 1-5. Processus physico-chimiques du transfert gaz gouttelette après simplification pour une gouttelette de rayon a. -----	15
Figure 1-6. Chimie des $HO_x$ en présence de nuage, les voies réactionnelles principales sont indiquées, d'après Jacob (2000). -----	22
Figure 1-7. Voies réactionnelles du soufre dans la phase aqueuse troposphérique. -----	25
Figure 1-8. Mécanisme d'oxydation par le radical OH du 2-butoxyéthanol en phase aqueuse, d'après Stemmler et von Gunten, 2000a. -----	36
Figure 1-9. Distribution surfacique trimodale de l'aérosol atmosphérique et sources et puits principaux pour chaque mode. D'après Whitby (1978). -----	49
Figure 1-10. Valeur maximale de la composition chimique de nuages de différents types. D'après Fuzzi et coll. (1994 ; 1998), Laj et coll. (1997 ; 1998) et Bower et coll. (2000). -----	51
Figure 1-11. Ordre de grandeur des rayons en $\mu\text{m}$ , du nombre de particules par litre de la vitesse limite de chute en $\text{cm/s}$ pour les noyaux de condensation nuageuse, les gouttes de nuages, les grosses gouttes de nuage et les gouttes de pluie. Les principaux processus microphysiques permettant de passer d'une catégorie à l'autre ont également été indiqués. -----	52
Figure 2-1. Evolution de la concentration d'ozone pour les 12 modèles de l'intercomparaison, cas Land. -----	81
Figure 2-2. Evolution de la concentration d'ozone pour notre mécanisme, cas Land. -----	81
Figure 2-3. Evolution de la concentration du radical OH pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Free. -----	82
Figure 2-4. Evolution de la concentration du radical OH pour notre mécanisme, cas Free. ---	82
Figure 2-5. Evolution de la concentration de l'isoprène pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Bio. -----	83
Figure 2-6. Evolution de la concentration de l'isoprène pour notre mécanisme, cas Bio. -----	83
Figure 2-7. Evolution de la concentration de méthacroléine pour trois des modèles de l'intercomparaison, cas Bio. -----	84
Figure 2-8. Evolution de la concentration de méthacroléine pour notre mécanisme, cas Bio. -----	84
Figure 2-9. Evolution de la concentration de méthyle vinyle cétone pour quatre modèles de l'intercomparaison, cas Bio. -----	85
Figure 2-10. Evolution de la concentration de méthyle vinyle cétone pour notre mécanisme, cas Bio. -----	85
Figure 2-11. Evolution de la concentration du PAN pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Plume/1. -----	86
Figure 2-12. Evolution de la concentration du PAN pour notre mécanisme, cas Plume/1. ----	86
Figure 2-13. Evolution de la concentration des aldéhydes pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Plume/1. -----	87

Figure 2-14. Evolution de la concentration des aldéhydes pour notre mécanisme, cas Plume/1.	87
Figure 2-15. Organisation de la phase du modèle "sélection du mécanisme chimique" (cadre bleu : entrées du programme, cadre marron : programme, cadre violet : sorties du programme).	89
Figure 2-16. Organisation de la phase du modèle "code de photolyse" (même code couleur que la figure IV).	89
Figure 2-17. Organisation de la phase du modèle "préparation des données" (les cadres bleus en pointillé correspondent aux entrées optionnelles du programme).	90
Figure 2-18. Organisation de la phase "résolution" du modèle.	91
Figure 2-19. Fonctionnement du programme fabriquant le mécanisme de transfert.	92
Figure 2-20. Fonctionnement du programme fabriquant le mécanisme réactionnel en phase aqueuse.	96
Figure 2-21. Concentration de l'acide formique et du formaldéhyde en fonction du pH 1 heure après l'apparition du nuage. A gauche, d'après Jacob (1986) et à droite pour nos simulations.	104
Figure 2-22. Contenu en eau liquide variable utilisé pour obtenir les résultats de la Figure 2-23, la phase 1 représente le développement du nuage, la phase 2 sa stabilisation et la phase 3, sa dissipation.	105
Figure 2-23. Concentration des $\text{HO}_x$ et de l'acide formique, à droite une heure après l'apparition du nuage pour les résultats de Jacob (1986) et en fonction du L variable de la figure VII à gauche pour notre simulation (les flèches indiquent son sens de variation).	106
Figure 2-24. Facteur de répartition entre les phases une heure après l'apparition du nuage. A gauche, pour le peroxyde d'hydrogène, le méthylhydroperoxyde, le formaldéhyde, l'acide formique et le radical méthylperoxyde. A droite, pour les radicaux hydroxyl et hydroperoxyde.	108
Figure 2-25. Evolution du facteur de répartition entre les phases pour le peroxyde d'hydrogène et les radicaux $\text{HO}_2$ et OH. A gauche, pour des simulations à contenu en eau liquide constant une heure après l'apparition du nuage et à droite pour une simulation effectuée avec le contenu en eau liquide variable de la Figure 2-23, les flèches indiquent le sens de variation du contenu en eau.	109
Figure 2-26. Evolution du spectre de l'eau de pluie en nombre de gouttes, cas maritime.	116
Figure 2-27. Evolution du spectre de l'eau de pluie en nombre de gouttes, cas continental.	116
Figure 2-28. Evolution temporelle des diamètres moyens des gouttes de pluie (échelle de gauche) et des rapports de mélange en eau nuageuse et en eau de pluie (échelle de droite) pour le cas maritime à gauche et continental à droite.	117

---

## LISTE DES TABLEAUX :

Tableau 1-1. Valeur des $G_i$ pour les différents atomes et groupes fonctionnels. AL signifie aliphatique et AR aromatique. -----	10
Tableau 1-2. Matrice de connexion et poids de chaque carbone pour le propane. -----	11
Tableau 1-3. Temps caractéristiques associés aux différentes étapes de la cinétique du transfert entre la phase gazeuse et la gouttelette. $a$ est le rayon de la gouttelette en cm, $D_g$ est le coefficient en phase gazeuse de l'espèce considérée en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ , $v$ est sa vitesse quadratique moyenne selon la théorie cinétique des gaz en $\text{cm.s}^{-1}$ , $\alpha$ est son coefficient d'accommodation, $D_a$ est son coefficient de diffusion en phase aqueuse en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ , $[A]$ est sa concentration en phase aqueuse en $\text{mol.L}^{-1}$ , $v_A$ est son coefficient stœchiométrique de réaction en phase aqueuse, $R_A$ est son taux de réaction en phase aqueuse en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . D'après Schwartz (1986). -----	13
Tableau 1-4. Valeurs des coefficients de diffusion en phase gazeuse pour quelques espèces d'intérêt troposphérique. -----	17
Tableau 1-5. Valeurs mesurées des facteurs de répartitions entre les phases durant différentes campagnes de mesures. -----	20
Tableau 1-6. Mesures des concentrations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique. -----	32
Tableau 1-6. Mesures des concentrations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique, suite. -----	33
Tableau 1-6. Mesures des concentrations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique, suite. -----	34
Tableau 1-7. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical OH et énergies d'activation correspondantes. -----	37
Tableau 1-8. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical $\text{NO}_3$ et énergies d'activation correspondantes. -----	38
Tableau 1-9. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical $\text{SO}_4^-$ et énergies d'activation correspondantes. -----	39
Tableau 1-10. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical $\text{Cl}_2^-$ et énergies d'activation correspondantes. -----	40
Tableau 1-11. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical $\text{Br}_2^-$ et énergies d'activation correspondantes. -----	41
Tableau 1-12. Concentration typique en masse et en nombre pour différents milieux troposphériques près du sol et valeur du rayon moyen correspondant. D'après Warneck (2000). -----	47
Tableau 1-13. Mesures des caractéristiques des différents types de nuages et de pluie : nombre de gouttes, étendue du domaine de rayon, rayon moyen, contenu en eau, extension verticale. D'après les données rassemblées par Warneck (2000), Liou (1992) et Lelieveld et Crutzen (1990). -----	50
Tableau 2-1. Liste des mécanismes chimiques intercomparés dans Poppe et coll., 1996. -----	75
Symbole -----	75
Tableau 2-2. Paramètres nécessaires aux calculs des taux de photolyse. -----	76
Tableau 2-3. Conditions initiales pour chaque scénario. -----	76
Tableau 2-3. Suite -----	77
Tableau 2-4. Valeurs des émissions pour le scénario Plume. -----	77
Tableau 2-4. Suite -----	78
Tableau 2-5. Valeurs des paramètres nécessaires au calcul des fréquences de photolyse. -----	79
Tableau 2-6. Constantes de Henry pour les gaz transférés en phase aqueuse. -----	97

Tableau 2-7 : Constantes de dissociation et d'hydratation (pour le formaldéhyde) pour les espèces gazeuses transférées en phase aqueuse. -----	98
Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986). -----	99
Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986), suite. -----	100
Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986), suite. -----	101
Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986), suite. -----	102
Tableau 2-9. Concentrations initiales en phase gazeuse, d'après Jacob (1986). -----	103
Tableau 2-10. Conditions standards, d'après Jacob (1986). -----	103
Tableau 2-11. Conditions physiques initiales pour le module de microphysique. -----	116

---

## LISTE DES ACRONYMES :

**ACE-2** : "Aérosols Characterisation Experiment", projet coordonné par IGAC, a eu lieu en 1997 dans la région sub-tropicale à l'est de l'Atlantique Nord.

**APP** : "Aqueous phase processes", sous projet de CMD.

**CHEMDROP** : "Chemical Composition and Processes in Clouds and Fogs: Dependence on the Size of Particles and Droplets", projet européen visant à documenter la composition chimique des brouillards formés dans la Vallée du Pô dans le Nord de l'Italie. Cette campagne de mesure s'est déroulée en novembre 1994.

**CIME** : "Cloud Ice Mountain Experiment", expérience européenne qui s'est déroulée durant les hivers 97 et 98 à la station du sommet du Puy de Dôme.

**CMD** : "Chemical mechanism development", sous projet d'EUROTRAC 2.

**EUROTRAC** : "Project on the transport and chemical transformation of environmentally relevant trace constituents in the troposphere over Europe", EUROTRAC 1 a eu lieu de 1988 à 1995 et a été suivi à partir du 1er juillet 1996 par EUROTRAC 2 qui continue actuellement et qui doit se terminer à la fin de 2002.

**GCE** : "Ground-based Cloud Experiment", sous-projet d'EUROTRAC visant à documenter la composition chimique des nuages pour trois sites européens caractérisés par des types de nuages différents (nuage orographique, strato-cumulus et brouillard) et des milieux environnementaux différents (pollué, rural ou propre). Ce projet s'est déroulé de 1988 à 1995.

**HALIPP** : "Heterogeneous and liquid phase processes", sous-projet d'EUROTRAC 1.

**IGAC** : "International Global Atmospheric Chemistry".

**IPCC** : "Intergovernmental panel on climatic change".

**LACTOZ** : "Laboratory studies of chemistry related to tropospheric ozone ", sous-projet d'EUROTRAC 1.

**PNCA** : "Programme National de Chimie Atmosphérique", programme français financé par l'INSU (Institut des Sciences de l'Univers).



---

## INTRODUCTION GENERALE

Notre atmosphère terrestre, bien qu'essentiellement constituée de gaz n'en comporte pas moins des particules liquides et solides en suspension qui en affectent le bilan radiatif et la composition chimique. Jusqu'à présent, la plupart des études se sont concentrées sur l'effet de ces particules naturelles ou anthropogéniques sur le bilan radiatif de la planète et le climat (IPCC, 2000). Peu d'études encore, ont porté sur les modifications de la composition atmosphérique gazeuse induite par la présence de matière condensée et notamment sur le rôle des nuages dans la capacité oxydante de l'atmosphère. Elles se sont le plus souvent, limitées à répondre à des situations de crise telles que les dépôts humides acides, les situations de brouillard photochimique ou encore la diminution de l'ozone stratosphérique.

Les modifications de la composition chimique atmosphérique dues à la chimie multiphasique mettent en jeu des processus complexes et difficiles à appréhender. Plusieurs raisons concourent à cet état de fait.

Tout d'abord, dans les milieux condensés atmosphériques, il est délicat d'attribuer toute modification chimique à un processus spécifique. Plus précisément, le problème est de déterminer l'importance relative des processus suivants : solubilité d'un gaz, réactivité d'un gaz souvent accrue/réduite par la présence de la phase liquide/glace, faculté d'un gaz à se fixer sur des particules solides, de participer à des réactions d'hydrolyse, de biaiser les réactions photochimiques. La conjonction de l'altération des taux de photolyse par la présence d'aérosols ou de nuages (Madronich, 1987 ; 1998) et de la séparation d'espèces réactives entre l'air interstitiel et la phase condensée peut conduire à de nouveaux processus ou à de nouvelles espèces chimiques qui ne seraient pas apparues en situation de ciel clair (Jacob, 2000).

En second lieu, les nuages subissent des évolutions rapides, comme des changements de phase (condensation/évaporation, fusion de la glace,...), sont le siège de processus microphysiques (tels que la collision/coalescence, le givrage,...) qui redistribuent et modifient la composition chimique de l'air interstitiel et de la phase condensée (Pruppacher et Klett, 1997 ; Warneck, 2000).

Enfin, pour appréhender ces nombreux processus physico-chimiques, on entrevoit la nécessité de procéder à des mises en œuvre expérimentales sophistiquées. En laboratoire, il s'agit de reproduire la réalité atmosphérique où les échanges entre phases et les nombreuses réactions chimiques sont fort éloignés de leur état d'équilibre (prise en compte de cycles de condensation/évaporation successifs, écarts à la loi de Henry, dépendance à la taille variable des gouttes, à la géométrie des cristaux). Sur le terrain, l'objectif principal va être d'effectuer au sol et en altitude des mesures chimiques et microphysiques simultanées ou encore de chercher à séparer la fraction interstitielle de la fraction condensée de l'échantillon nuageux.

Plusieurs campagnes de mesures ont cherché à documenter la composition chimique des nuages et des brouillards (GCE, CHEMDROP, ACE-2) dans la phase gazeuse, aqueuse et particulaire afin d'améliorer notre compréhension de la chimie multiphase. Cependant, du fait de la complexité des mécanismes chimiques atmosphériques, les mesures des gaz atmosphériques en traces sont encore insuffisantes, elles nécessitent des techniques

sophistiquées, à faible résolution et à haute fréquence d'échantillonnage. En particulier, la répartition des concentrations gazeuses en profils verticaux est encore difficile à obtenir malgré le développement de nouvelles instrumentations aéroportées ou de mesures de télédétection. Récemment, de nombreux efforts ont été faits dans les mesures de la composition chimique de l'air nuageux par le développement, notamment, d'appareils permettant d'échantillonner les gouttes en fonction de leur taille (Collett, Jr. et coll., 1993 ; 1999). Ces mesures ont démontré que la composition des gouttes varie de façon importante en fonction de leur taille. Pour la caractérisation chimique des milieux condensés, des solutions techniques telles que celles adoptées dans l'utilisation de la sonde à impaction virtuelle (Noone et coll., 1988a) offrent actuellement des perspectives intéressantes pour établir au mieux la répartition des espèces chimiques gazeuses et particulières entre le milieu interstitiel et le milieu nuageux.

En parallèle à ces développements instrumentaux, les modèles théoriques ont actuellement un rôle d'étude de processus et procèdent à des analyses de sensibilité visant à tester l'influence de paramètres encore mal connus ou encore à hiérarchiser l'importance des mécanismes en jeu. Ils ont un rôle de synthèse des différents processus multiphasiques et des interactions entre microphysique, chimie et rayonnement. Ils doivent aussi établir le lien indispensable entre cinétiens de laboratoire et expérimentateurs de terrain. Si des efforts importants ont été fournis par la communauté scientifique pour développer des mécanismes chimiques exhaustifs (LACTOZ, 1994 ; IPCC, 1995), la prise en compte de la chimie multiphasique reste encore très incomplète dans les modèles de pollution. En effet, les études passées portant sur la chimie aqueuse se sont principalement focalisées sur les acides minéraux dans le cadre du problème des pluies ou brouillards acides (Jacob et coll., 1986a ; 1986b ; Kelly et coll., 1989 ; Xing et Chameides, 1991). Quelques études ont montré que les nuages peuvent être un puits d'ozone dans les régions polluées riches en  $\text{NO}_x$  et NMHCs (hydrocarbures non méthaniques) en réduisant sensiblement sa production photochimique (Jonson et Isaksen, 1993 ; Walcek et coll., 1997 ; Lelieveld et Crutzen, 1991 ; Acker et coll., 1995 ; Beyrich et coll., 1996) mais l'importance de cet effet est controversée et reste incertaine (Liang et Jacob, 1997). Les nuages jouent également un rôle important dans la production d'oxydants et d'acides (Faust et coll., 1993 ; Arakaki et coll., 1995 ; Chebbi et Carlier, 1996 ; Faust et coll., 1997) qui va influencer sur la capacité oxydante de la troposphère.

Cette connaissance lacunaire est due à un manque de données qui documentent les transferts entre phases (coefficient d'accommodation, coefficient de rétention pour la glace), à l'existence de composés intermédiaires en phase hétérogène encore non identifiés (radicaux peroxy organiques issus de l'oxydation des COVs oxygénés), à la difficulté numérique de considérer des processus météorologiques et chimiques d'échelles spatio-temporelles très différentes.

D'une façon générale, la chimie se produisant dans les gouttelettes nuageuses et les effets de la présence d'un nuage sur la chimie en phase gazeuse restent incertains. De plus, les mécanismes multiphasiques existants qui prennent en compte les NMHCs ont été développés à partir de mécanismes chimiques en phase gazeuse réduits (Walcek et coll., 1997 ; Liu et coll., 1997 ; Matthijsen et coll., 1997 ; Fung et coll., 1991). Pourtant, les réductions effectuées sur les COVs en phase gaz seule ne sont pas nécessairement applicables en présence d'un nuage. En effet, dans un mécanisme chimique réduit en phase gazeuse, les COVs multi-fonctionnels sont remplacés par des espèces mono-fonctionnels (Aumont, 1994 ; 1996) et ces espèces de remplacement ont des constantes de Henry différentes parfois de plusieurs ordres de grandeur de l'espèce initiale. De même, la méthode de regroupement des espèces de même famille



(Aumont, 1994 ; 1996 ; Stockwell, 1990) pose le même type de problème. En effet, la solubilité des COVs varie avec la longueur de leur chaîne carbonée. Il apparaît donc nécessaire de développer des mécanismes chimiques multiphases les plus détaillés possibles à partir de mécanismes chimiques en phase gazeuse explicites.

En se replaçant par rapport à l'impact de la présence de particules liquides et solides dans l'atmosphère sur le bilan radiatif et la composition chimique de la planète, la modélisation des processus physico-chimiques de manière détaillée à l'échelle du nuage est une étape indispensable à la compréhension de cet impact et à la mise au point de lois de comportement permettant d'inclure ces processus dans les modèles de plus grande échelle. On peut trouver un exemple d'une loi de comportement permettant la prise en compte de la modification de la distribution spectrale des aérosols après plusieurs passages dans un strato-cumulus due à la production de sulfate dans les modèles de circulation générale dans Bower et coll. (1999).

Notre étude se situe dans ce contexte large et a pour objectif de développer un modèle de chimie multiphase incluant un mécanisme en phase aqueuse explicite incluant la chimie des COVs de façon détaillée et prenant en compte la variabilité naturelle des nuages. Ce développement s'est effectué en plusieurs étapes qui sont maintenant décrites.

Un premier chapitre bibliographique d'introduction assez exhaustif détaille les divers paramètres sensibles dans la compréhension de la chimie multiphase à l'échelle du nuage qui sont : les échanges entre la phase gazeuse et aqueuse, la réactivité des espèces chimiques de la phase aqueuse atmosphérique, la nature spectrale de la distribution des aérosols et des hydrométéores, les divers processus impliqués dans l'établissement de ces distributions et de leur composition chimique.

Le développement du modèle de chimie multiphase à proprement dit est décrit dans un second chapitre : développement du modèle chimique, développement du modèle de microphysique et couplage des deux modèles. Le développement de ce modèle s'est effectué dans le cadre d'un projet de recherche du PNCA (Programme National de Chimie Atmosphérique).

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus d'une part avec le modèle chimie multiphase, d'autre part avec le modèle couplé pour un événement nuageux sélectionné durant l'expérience européenne CIME, où nous disposons de données chimiques et météorologiques simultanées. Ces résultats sont présentés sous la forme de deux articles reproduits en l'état. Le premier est publié dans *Atmospheric Environment* (Leriche et al., 2000a) et le deuxième est soumis à *Atmospheric Environment*.



## CHAPITRE 1 : LA CHIMIE MULTIPHASE DANS LA TROPOSPHERE, PARAMETRES SENSIBLES

La troposphère est composée de gaz mais également d'aérosols et de nuages liquides, mixtes ou glacés. Cette composition complexe et multiforme va être à l'origine de nombreux processus physico-chimiques, décrivant la chimie multiphase. Dans ce premier chapitre, nous décrirons les différentes connaissances physico-chimiques et structurales (composition des noyaux de condensation nuageuse, nature de la phase condensée, processus microphysiques) dont nous avons besoin pour comprendre et décrire les processus multiphasiques dans la troposphère. Nous insisterons surtout sur les données manquantes à leur représentation dans les modèles de chimie troposphérique et nous nous attacherons à documenter l'état des connaissances actuelles sur la chimie multiphase.

### 1. Connaissances physico-chimiques

Les connaissances physico-chimiques nécessaires à la compréhension de la photochimie troposphérique en présence de nuages et/ou d'aérosols humides sont essentiellement : les constantes d'équilibre thermodynamique (équilibre de Henry, équilibre acide-base et équilibre d'hydratation dans la phase aqueuse), la théorie de la cinétique du transfert de masse et les valeurs des paramètres permettant de prendre en compte cette théorie, la réactivité des espèces chimiques dissoutes dans la phase aqueuse atmosphérique (aérosols, gouttelettes nuageuses et gouttes de pluie). Nous allons maintenant détailler ces processus physico-chimiques et essayer d'évaluer les connaissances actuelles de cette physico-chimie de l'atmosphère en présence de nuages et/ou d'aérosols humides. Nous nous limiterons à la physico-chimie en phase liquide, les processus liés à la phase glace dans la troposphère étant encore trop peu documentés.

#### 1.1. L'équilibre de Henry

##### 1.1.1. Cas d'une solution idéale

La loi de Henry décrit l'équilibre thermodynamique entre un gaz parfait en contact avec une solution idéale (i.e. dilution infinie) et sa quantité dissoute ; physiquement, elle représente la solubilité du gaz. Elle relie donc la pression partielle  $P_A$  du gaz et sa concentration en phase aqueuse  $[A]$  par la constante de Henry  $H_A$  :

$$H_A = \frac{[A]}{P_A} \quad (1-1)$$

où :

$H_A$  est la Constante de Henry en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ ,

$[A]$  est la concentration de l'espèce A en phase aqueuse en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,

$P_A$  est la pression partielle de A en phase gazeuse en atm.

La constante de Henry dépend uniquement de la température T suivant l'intégrale de la formule de Van't Hoff :

$$H_A = H_A^\theta \cdot \exp \left[ \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right) \right] \quad (1-2)$$

où :

$T^\theta = 298.15\text{K}$

$H_A^\theta$  est la constante de Henry à  $T = 298.15K$ ,

$\Delta H$  est l'enthalpie de dissolution i.e. variation d'enthalpie du système, supposée constante entre  $T$  et  $298.15K$  ce qui est le cas pour les températures de la troposphère,

$R$  est la constante des gaz parfaits égale à  $8,3145 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Les enthalpies de dissolution sont toujours négatives et la solubilité des gaz augmente donc quand la température diminue.

Pratiquement, dans le cas où le gaz  $A$  se dissocie ou s'hydrate en solution, on définit une constante de Henry effective qui relie la concentration totale du gaz dissout  $[A]_{(l,t)}$  à sa pression partielle (la concentration totale est la concentration accessible par la mesure). Dans ce cas, la solubilité du gaz est augmentée par ces rapides équilibres chimiques. On définit alors la constante de Henry effective par la relation :

$$H_A^* = \frac{[A]_{(l,t)}}{P_A} \quad (1-3)$$

Par exemple pour un monoacide  $AH$  qui se dissocie suivant l'équilibre acide base :



avec la constante d'équilibre  $K_{AH}$  définie par :

$$K_{AH} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]_{(l)}} \quad (1-4)$$

La concentration totale de  $AH$  dans la solution s'écrit d'après (1-4) et (1-1)

$$[AH]_{(l,t)} = [AH]_{(l)} + [A^-] = [AH]_{(l)} \left( 1 + \frac{K_{AH}}{[H^+]} \right) = H_{AH} P_{AH} \left( 1 + \frac{K_{AH}}{[H^+]} \right) \quad (1-5)$$

On obtient alors l'expression de la constante de Henry effective pour un monoacide :

$$H_{AH}^* = H_{AH} \left( 1 + \frac{K_{AH}}{[H^+]} \right) \quad (1-6)$$

De la même manière, on obtient pour une base  $BOH$ , la constante de Henry effective :

$$H_{BOH}^* = H_{BOH} \left( 1 + \frac{K_{BOH}}{[OH^-]} \right) \quad (1-7)$$

Pour les acides et les bases, la constante de Henry effective dépend du pH de la solution.

Pour une espèce chimique  $A$  qui s'hydrate en solution (les aldéhydes par exemple), la constante de Henry effective est liée à la constante d'hydratation  $K_A$  par la relation :

$$H_A^* = H_A (1 + K_A) \quad (1-8)$$

Les valeurs des constantes de Henry des gaz troposphériques varient sur plusieurs ordres de grandeur, les acides forts comme l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique étant les plus solubles. La Figure 1-1 (Sander, 1999b) donne une vue d'ensemble des valeurs des constantes de Henry pour quelques espèces d'intérêt troposphérique. Pour les acides, ce sont les valeurs

des constantes de Henry effectives qui sont données, elles sont donc dépendantes du pH de la solution.

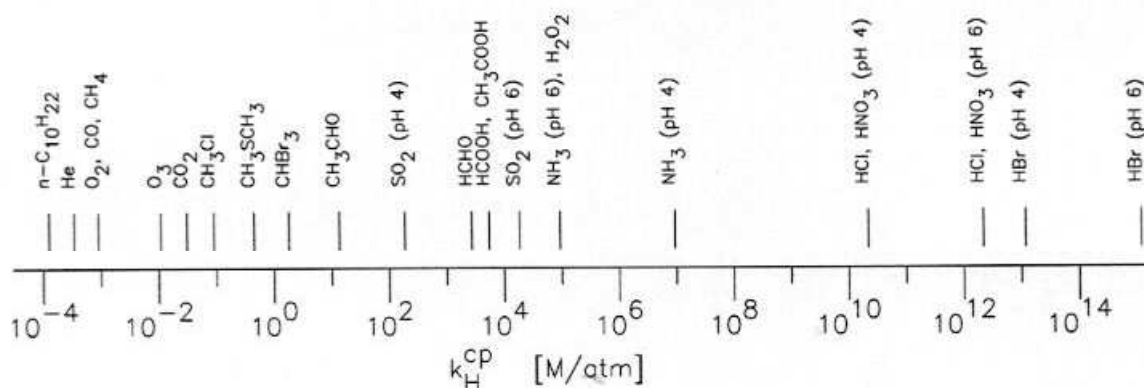


Figure 1-1. Vue d'ensemble des valeurs des constantes de Henry pour quelques espèces d'intérêt troposphérique, d'après Sander (1999b).

### 1.1.2. Cas d'une solution non idéale

Dans l'atmosphère, on peut considérer que les gouttes de pluie et les gouttelettes nuageuses sont proches d'une solution idéale. Par contre, dans le cas des aérosols humides ou de gouttes de nuage en formation ou qui évaporent, la solution n'est pas idéale c'est à dire que la dilution n'est pas infinie. En effet, les aérosols humides ont des concentrations élevées en composés chimiques qui proviennent essentiellement de la partie dissoute de l'aérosol sec de même que les gouttes de nuages en formation (concentrations proches de celle de l'aérosol humide) ou qui évaporent (effet de concentration des composés chimiques). Ceci se traduit par des forces ioniques suffisamment importantes pour rendre non négligeable les interactions électrostatiques entre les ions de la solution. La force ionique se définit par :

$$I = \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots) \quad (1-9)$$

où :

[A], [B], [C], ... sont les concentrations des ions de la solution en M,

$Z_A$ ,  $Z_B$ ,  $Z_C$ , ... sont les charges portées par ces ions.

#### 1.1.2.1. Définition de l'activité d'une espèce chimique

Dans le cas d'une solution non idéale, les formulations de l'équilibre de Henry et des équilibres de dissociation et d'hydratation, donc de la constante de Henry effective sont modifiées. La concentration en phase aqueuse est remplacée par l'activité qui correspond à la concentration effective de l'espèce. L'activité d'une espèce est donc la concentration effectivement impliquée dans l'équilibre. Pour la phase gazeuse, la pression est remplacée par la fugacité (égale au produit de la pression partielle par le coefficient de fugacité  $\phi$  défini par la relation  $\lim_{p \rightarrow 0} \phi = 1$ ) mais dans le cas de la troposphère, le mélange gazeux est toujours proche d'un mélange de gaz parfaits et il n'est pas nécessaire d'utiliser la fugacité.

L'activité est définie comme le produit du coefficient d'activité et de la concentration de l'espèce considérée. Le coefficient d'activité est un facteur de correction sans dimension.

Quand la dilution devient infinie, le coefficient d'activité devient égal à 1. Sa définition est donnée par la limite (Sander, 1999b) :

$$\lim_{[A] \rightarrow 0} \gamma_A = 1 \quad (1-10)$$

où :

$[A]$  est la concentration en M du soluté A,

$\gamma_A$  est le coefficient d'activité de A sans dimension.

La constante de Henry s'écrit alors :

$$H_A = \frac{\gamma_A [A]}{P_A} \quad (1-11)$$

En terme de concentration la constante de Henry réelle est calculée selon :

$$H_A^r = \frac{[A]}{P_A} = \frac{H_A}{\gamma_A} \quad (1-12)$$

où  $H_A$  est la constante de Henry connue de l'équation (1-1) et  $H_A^r$  est la constante de Henry réelle en terme de concentration dans le cas de solution non-idéale.

Pour un monoacide AH, la constante d'équilibre acide base s'écrit :

$$K_{AH} = \frac{\gamma_{A^-} [A^-] \gamma_{H^+} [H^+]}{\gamma_{AH} [AH]_{(l)}} \quad (1-13)$$

En terme de concentration, la constante d'équilibre réelle est calculée selon :

$$K_{AH}^r = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]_{(l)}} = \frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+}} K_{AH} \quad (1-14)$$

D'après les équations (1-12) et (1-14), la constante de Henry effective dans le cas de solutions non-idéales en terme de concentration se calcule par :

$$H_{AH}^{*r} = \frac{[AH]_{(l,t)}}{P_A} = \frac{H_{AH}}{\gamma_{AH}} + \frac{K_{AH} H_{AH}}{\gamma_{A^-} \gamma_{H^+} [H^+]} \quad (1-15)$$

De la même manière, on peut calculer les constantes de Henry effectives dans le cas de solutions non-idéales pour les bases et les espèces qui s'hydratent en solution.

Ils existent actuellement quelques modèles de chimie troposphérique qui incluent l'influence de la chimie dans les aérosols humides. Chameides et Stelson (1992) présentent un modèle de chimie troposphérique, en présence d'aérosols composés de sel marin, dans lequel ils utilisent les coefficients d'activité pour rendre compte des effets de la force ionique. Hegg et Larson (1990) s'intéressent à l'effet de la paramétrisation microphysique sur la production de sulfate dans les nuages. Pour cela, ils comparent les résultats obtenus par deux modèles de parcelle d'air adiabatique, l'un avec une représentation explicite de la microphysique, l'autre avec une représentation plus globale dite "bulk". Ils trouvent que la prise en compte des effets de forces ioniques dans les aérosols humides a un effet négligeable sur la production de sulfate par le nuage, inférieur à 4%. Ces premiers résultats semblent indiquer qu'en présence d'un nuage, les effets de la force ionique dans les aérosols humides et donc la prise en compte des coefficients d'activités ne sont pas nécessaires contrairement au cas sans nuage en présence d'aérosols humides. Wells et coll. (1997) étudient le bilan de l'ammoniaque pour un

nuage orographique échantillonné durant la campagne Great Dun Fell 1993. Ils montrent, que la prise en compte des coefficients d'activité dans les gouttes de nuage qui évaporent (passage de gouttes nuageuses à aérosols secs) dans leur modèle, permet de représenter le phénomène de dégazage de l'ammoniaque quand le nuage évapore. Cependant, ces résultats ne concernent que la production du sulfate dans le nuage avec une chimie très simplifiée sans réactivité en phase gazeuse.

Les valeurs des coefficients d'activité peuvent être trouvées par exemple dans Whitfield (1979) et Millero et coll. (1989). Dans le cas où il n'existe pas de mesures, il existe plusieurs méthodes d'estimation des coefficients d'activité. Pour un ion  $i$  et pour une solution aqueuse à 25°C avec une force ionique inférieure à 0,1M, l'équation de Debye-Huckel permet de calculer les coefficients d'activité :

$$-\log \gamma_i = \frac{0,5085 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,328 \cdot 10^8 d_i \sqrt{I}} \quad (1-16)$$

où :

$\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'ion  $i$ ,

$Z_i$  est la charge portée par l'ion  $i$ ,

$I$  est la force ionique de la solution en M,

$d_i$  est le diamètre de l'ion hydraté  $i$  en m égal à  $4,8 \cdot 10^{-8}$  m pour un ion monovalent.

Pour les espèces neutres, Chameides et Stelson (1992) utilisent :

$$\log \gamma_A = \beta I \quad (1-17)$$

où :

$\beta$  est le coefficient salin = 0,1

#### 1.1.2.2. Solution d'acide sulfurique

Huthwellker et al. (1995) proposent une paramétrisation de la constante de Henry pour les acides faibles dans le cas d'une solution non idéale d'acide sulfurique qui suppose que le coefficient d'activité de cet acide dépend de la molalité de l'acide sulfurique :

$$\ln(H^r) = \ln(H^\theta) - m(H_2SO_4) \cdot (a + b/T) + (\Delta H/R) \cdot (1/T^\theta - 1/T) \quad (1-18)$$

où :

$H^r$  et  $H^\theta$  sont les constantes de Henry réelles et dans l'eau à 298°K en  $\text{mol.kg}^{-1} \cdot \text{amt}^{-1}$ ,

$m(H_2SO_4)$  est la molalité de l'acide sulfurique en M,

$a$  et  $b$  sont des paramètres d'ajustement.

Leu et Zhang (1999) utilisent cette paramétrisation pour déterminer la solubilité de l'acide pernitrique et du PAN dans l'eau ou dans l'acide sulfurique ; les valeurs de  $a$  et  $b$  sont respectivement, pour l'acide pernitrique de -0,25 et 65 et pour le PAN de 0,69 et -152.

#### 1.1.2.3. Effet d'un sel dans la solution

L'effet de la force ionique sur la solubilité des gaz peut également être paramétrée par les coefficients de Sechenov. Cette paramétrisation utilise le fait que la solubilité d'un gaz dans l'eau pure est plus grande que celle dans une solution contenant un sel dissout. Cet effet appelé "salting out effect" est représenté par l'équation de Sechenov (Pitzer, 1991) :

$$\log \left( \frac{H_A}{H_A^r} \right) = k_s^c [\text{sel}] \quad (1-19)$$

où :

$H_A$  est la constante de Henry de l'espèce A dans l'eau pure en  $M.atm^{-1}$

$H_A^r$  est la constante de Henry réelle de l'espèce A dans la solution saline en  $M.atm^{-1}$

$k_s^c$  est le coefficient de Sechenov en  $M^{-1}$

[sel] est la concentration du sel en M.

La valeur de ce coefficient dépend de la nature du sel et du gaz dissout. En présence d'aérosols humides composés de sel de mer ou de sulfate, la prise en compte de cette correction sur les constantes d'équilibre de Henry pourraient améliorer les résultats des modèles de chimie troposphérique. Par exemple, pour des forces ioniques variant de 1,17M à 4,7M typiques d'aérosols humides marins (Chameides and Stelson, 1992), la constante de Henry du DMS varie d'un facteur d'environ 7 (De Bruyn et coll., 1995). Les données de la littérature sur ces coefficients sont très rares et existent seulement pour un nombre très limité de gaz (De Bruyn et coll., 1995).

### 1.1.3. Estimation des constantes de Henry pour les composés organiques volatils (COVs)

La plupart des données de constantes de Henry connues concernant la chimie atmosphérique, ont été compilées par Sander (1999a). Si, en ce qui concerne les espèces inorganiques, les données sont disponibles, elles restent beaucoup plus limitées pour les espèces organiques. De plus, la volonté de travailler sur un mécanisme explicite implique la prise en compte de nombreux composés organiques mono ou multi fonctionnels dont les constantes de Henry ne sont pas connues.

Les constantes de Henry des espèces organiques sont estimées à l'aide de la paramétrisation de Suzuki et coll. (1992). Cette paramétrisation repose sur une analyse en composantes principales fondée sur la structure moléculaire des espèces. Le principe de cette analyse est le suivant : il s'agit de déterminer, par une méthode statistique, à partir d'un jeu de données regroupant des constantes de Henry mesurées et divers paramètres susceptibles d'être impliqués dans la propriété de solubilité de la molécule, les paramètres les plus importants. La paramétrisation obtenue par Suzuki et coll. (1992) est la suivante :

$$\log H_A = -0,34^1\chi + \sum n_i \cdot G_i + 0,40 \quad (1-20)$$

où :

$^1\chi$  est l'index moléculaire de connexion du terme du premier ordre (sans unité).

$G_i$  est le poids d'un atome ou d'un groupe fonctionnel.

$n_i$  est le nombre de fois qu'apparaît un atome ou un groupe fonctionnel dans la molécule.

Les valeurs des  $G_i$  sont données par Suzuki. Celles manquantes sont estimées à partir des données de constantes de Henry existantes et de l'équation (1-20). Elles ont été estimées pour les PANs, les nitrates organiques, les hydroperoxydes et les peroxy-acides. Le seul groupe fonctionnel sur lequel une hypothèse a dû être faite est le groupe peroxy sur aromatique pour lequel il n'y a pas de données de constantes de Henry :

$$\frac{G_{-OH/al}}{G_{-OH/ar}} = \frac{G_{-OOH/al}}{G_{-OOH/ar}} \Rightarrow G_{-OOH/ar} = \frac{G_{-OOH/al} G_{-OH/ar}}{G_{-OH/al}} \quad (1-21)$$

où :

« al » signifie aliphatique et « ar » aromatique.

Le Tableau 1-1 donne les valeurs des  $G_i$  pour les différents atomes ou groupes fonctionnels.



Tableau 1-1. Valeur des  $G_i$  pour les différents atomes et groupes fonctionnels. AL signifie aliphatique et AR aromatique.

Atome ou groupe	$G_i$	Atome ou groupe	$G_i$
C	-0,31	-COO- (AR)	-1,78
H	0,30	-COOH (AL)	-5,25
-OH (alcools)	-4,64	-NO <sub>2</sub> (AL)	-3,07
-OH (phénols)	-3,86	-NO <sub>2</sub> (AR)	-1,37
-CHO (AL)	-3,01	-ONO <sub>2</sub> (AL)	-1,89
-CHO (AR)	-1,61	-OOH (AL)	-4,77
-CO- (AL)	-3,34	-OOH (AR)	-3,97
-CO- (AR)	-2,18	-COOOH (AL)	-4,52
-COO- (AL)	-2,62	COO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (AL)	-1,35

Le principe de calcul de l'index de connexion moléculaire du terme du premier ordre est fondé sur la matrice de connexion de la molécule. Sa formule est la suivante :

$$^1\chi = \sum_{i=1}^n \frac{1}{P(1).P(2)} \quad (1-22)$$

où :

n est le nombre de liaisons dans la molécule.

P(1) est le poids du carbone 1 de la liaison n°i dans la chaîne.

P(2) est le poids du carbone 2 de la liaison n°i dans la chaîne.

Pour définir les valeurs des différents poids des carbones dans la chaîne, il faut construire la matrice de connexion de la molécule considérée. On donne l'exemple du propane pour expliquer la construction de cette matrice et la détermination des poids sur la Figure 1-2.

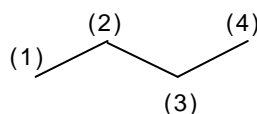


Figure 1-2. Construction de la matrice de connexion pour le propane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) et détermination des poids.

Le Tableau 1-2 montre le principe de l'écriture de la matrice et le calcul de chaque poids P(i). Par exemple, le carbone n°1 sur la chaîne du propane est lié au carbone n°2 uniquement, on écrit un 1 dans la case 1-2 et 2-1 et des 0 dans toutes les autres cases de la ligne 1 et de la colonne 1. Le carbone n°2 est lié aux carbones n°1 et n°3, etc...

Tableau 1-2. Matrice de connexion et poids de chaque carbone pour le propane.

Carbone n°	1	2	3	4	$P(i) = \sqrt{\sum_{j=1}^4 P_{ij}}$
1	0	1	0	0	$\rightarrow \sqrt{1} = 1$
2	1	0	1	0	$\rightarrow \sqrt{1+1} = \sqrt{2}$
3	0	1	0	1	$\rightarrow \sqrt{1+1} = \sqrt{2}$
4	0	0	1	0	$\rightarrow \sqrt{1} = 1$

On peut alors calculer pour le propane la valeur de son index de connexion moléculaire du terme du premier ordre :

$$^1\chi = \frac{1}{1 \cdot \sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 1} \approx 1.91 \quad (1-23)$$

Cette méthode donne de très bons résultats pour les COVs mono fonctionnels comme l'a montré Suzuki et coll. (1992). Elle donne par contre des résultats un peu moins bons pour les COVs multi fonctionnels avec une erreur de l'ordre d'un facteur 10, voir exceptionnellement 100. Remarquons que cette paramétrisation donne les valeurs des constantes de Henry uniquement à 298°K. On peut cependant évaluer l'enthalpie de dissolution  $\Delta H$  représentant la dépendance en température des constantes de Henry. Rappelons que :

$$\Delta H = \Delta H_f^{aq} - \Delta H_f^g \quad (1-24)$$

où :

$\Delta H_f^{aq}$  est l'enthalpie de formation de l'espèce en phase aqueuse.

$\Delta H_f^g$  est l'enthalpie de formation de l'espèce en phase gazeuse.

Les enthalpies de formation de certaines espèces en phase aqueuse et gazeuse existent dans les tables de chimie. Dans le cas où elles n'existent pas dans les tables, elles peuvent être estimées par des calculs de thermodynamique.

## 1.2. La cinétique de transfert de masse entre la phase gazeuse et aqueuse

En réalité, dans l'atmosphère, l'équilibre de Henry est rarement atteint (Iribarne et Cho, 1989) ce qui nous amène à étudier la cinétique de transfert entre la phase gazeuse et la gouttelette.

### 1.2.1. Théorie de la cinétique de transfert de masse

Cette étude a été effectuée par Schwartz (1986) en décomposant le processus de transfert air/gouttelette en plusieurs étapes successives. Ces étapes sont illustrées schématiquement par la Figure 1-3 pour une espèce A en présence d'une gouttelette de rayon  $a$  et sont :

(1) : Transport de l'espèce A en phase gazeuse vers l'interface air eau gouverné par l'équation différentielle de la diffusion en phase gazeuse associée au coefficient  $D_g$  de diffusion en phase gazeuse.  $P_A(\infty)$  représente la pression partielle de l'espèce A dans l'air et  $P_A(a)$ , la pression partielle de A à la surface de la gouttelette.

(2) : Transport à travers l'interface et établissement possible d'un équilibre local.  $[A](a)$  est la concentration de l'espèce A en phase aqueuse à l'interface en  $\text{mol.L}^{-1}$  et  $P_A(a)$ , la pression partielle de A à l'interface en atm.

(3) : Etablissement possible d'un équilibre rapide en phase aqueuse impliquant le gaz dissout ; équilibre d'hydratation ou de dissociation.  $[B](a)$  est la concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$  de l'espèce B en équilibre avec A dissout en  $r = a$  et  $[B](r)$  pour l'intérieur de la gouttelette.

(4) : Diffusion en phase aqueuse de l'espèce dissoute A et/ou de l'espèce B en équilibre avec A à l'intérieur de la gouttelette gouvernée par l'équation différentielle de la diffusion en phase aqueuse associée au coefficient de diffusion  $D_a$  en phase aqueuse.

(5) : Réactions chimiques en phase aqueuse.  $[C](r)$  est la concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$  d'un des produits issus d'une réaction de l'espèce A dissoute ou de sa forme en équilibre B, cette concentration dépend du rayon  $r$ .

(6) : Transport des produits de réaction en phase aqueuse suivant l'équation différentielle de la diffusion en phase aqueuse.

(7) : Passage possible des produits volatils en phase gazeuse.

(8) : Transport des produits en phase gazeuse suivant l'équation différentielle de la diffusion en phase gazeuse.

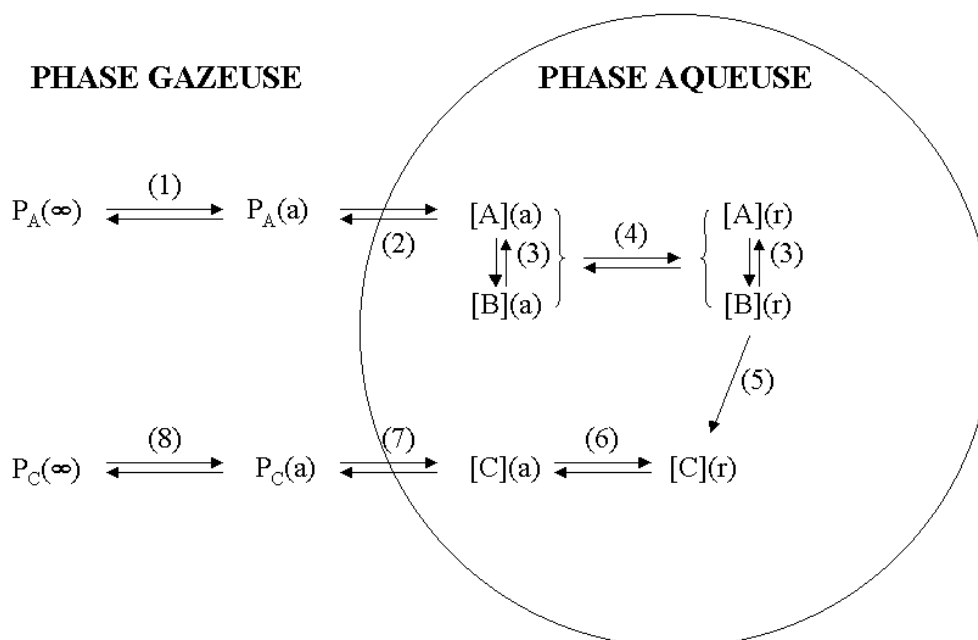


Figure 1-3. Processus physico-chimiques subis par l'espèce A en présence d'une gouttelette de rayon  $a$ .

L'étude cinétique consiste alors à déterminer les étapes limitantes en définissant pour chacune d'elle un temps caractéristique. Les expressions mathématiques de ces différents temps sont données dans le Tableau 1-3.

La vitesse quadratique moyenne, apparaissant dans l'expression du temps caractéristique du transfert de l'espèce à travers l'interface, a pour expression :

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (1-25)$$

où :

$R'$  est la constante des gaz parfaits =  $8,3145 \cdot 10^7 \text{ g.cm}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

$T$  est la température en kelvin.

$M_A$  est la masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

Tableau 1-3. Temps caractéristiques associés aux différentes étapes de la cinétique du transfert entre la phase gazeuse et la gouttelette.  $a$  est le rayon de la gouttelette en cm,  $D_g$  est le coefficient en phase gazeuse de l'espèce considérée en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $v$  est sa vitesse quadratique moyenne selon la théorie cinétique des gaz en  $\text{cm.s}^{-1}$ ,  $\alpha$  est son coefficient d'accommodation,  $D_a$  est son coefficient de diffusion en phase aqueuse en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $[A]$  est sa concentration en phase aqueuse en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $v_A$  est son coefficient stœchiométrique de réaction en phase aqueuse,  $R_A$  est son taux de réaction en phase aqueuse en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . D'après Schwartz (1986).

Processus	Temps caractéristique	Définition
Diffusion en phase gazeuse	$\tau_{dg}$	$\frac{a^2}{3D_g}$
Transfert à travers l'interface	$\tau_i$	$\frac{4a}{3v\alpha}$
Diffusion en phase aqueuse	$\tau_{da}$	$\frac{a^2}{\pi^2 D_a}$
Réaction en phase aqueuse	$\tau_r$	$\frac{[A]}{v_A R_A}$
Diffusion en phase gazeuse + transfert à l'interface	$\tau_t$	$\frac{a^2}{3D_g} + \frac{4a}{3v\alpha}$

Le coefficient d'accommodation  $\alpha$ , apparaissant également dans le temps caractéristique du transfert de l'espèce à travers l'interface, représente la probabilité pour qu'une molécule entrant en collision avec l'interface soit incorporée dans la phase liquide soit encore son caractère plus ou moins volatil :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules absorbées par la phase aqueuse}}{\text{nombre total de molécules ayant percuté l'interface}} \quad (1-26)$$

La valeur de  $\alpha$  est en général de l'ordre de  $10^{-2}$  mais peut varier de plusieurs ordres de grandeur allant de 1 à  $10^{-4}$ .

Le coefficient de diffusion en phase gazeuse a une valeur moyenne d'environ  $0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  (Schwartz, 1986). Celui de diffusion en phase aqueuse des gaz dissous a une valeur moyenne d'environ  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Schwartz, 1986). Ce sont ces deux valeurs qui sont utilisées pour calculer les temps caractéristiques  $\tau_{dg}$  et  $\tau_{da}$  de la Figure 1-4.

La Figure 1-4 illustre les valeurs relatives des différents temps caractéristiques pour des rayons compris entre 0,5 et 50  $\mu\text{m}$ , et en ce qui concerne  $\tau_i$  pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 1 et  $10^{-4}$ .

Selon la valeur du coefficient d'accommodation et du rayon de la goutte, la diffusion en phase gazeuse ou le transfert à l'interface est l'étape limitante. Par exemple, pour les

températures moyennes d'un nuage situé dans la partie supérieure de la couche de mélange ( $T < 290^\circ\text{K}$ ) et pour des gouttelettes de rayon  $5\text{ }\mu\text{m}$ , le transfert à travers l'interface n'est pas limitant par rapport à la diffusion en phase gazeuse (voir Figure 1-4) tant que  $\alpha > 2 \cdot 10^{-2}$ . En général, le transfert à l'interface est plutôt l'étape limitante pour les petites gouttes et la diffusion gazeuse plutôt pour les grosses gouttes. Finalement, les valeurs des temps caractéristiques étant comparables, il est impératif de prendre en compte le transfert à travers l'interface et la diffusion gazeuse. Ces deux étapes peuvent donc être résumées en une seule, correspondant au transfert de l'espèce de l'air vers la surface de la gouttelette ayant pour temps caractéristiques  $\tau_t$ .

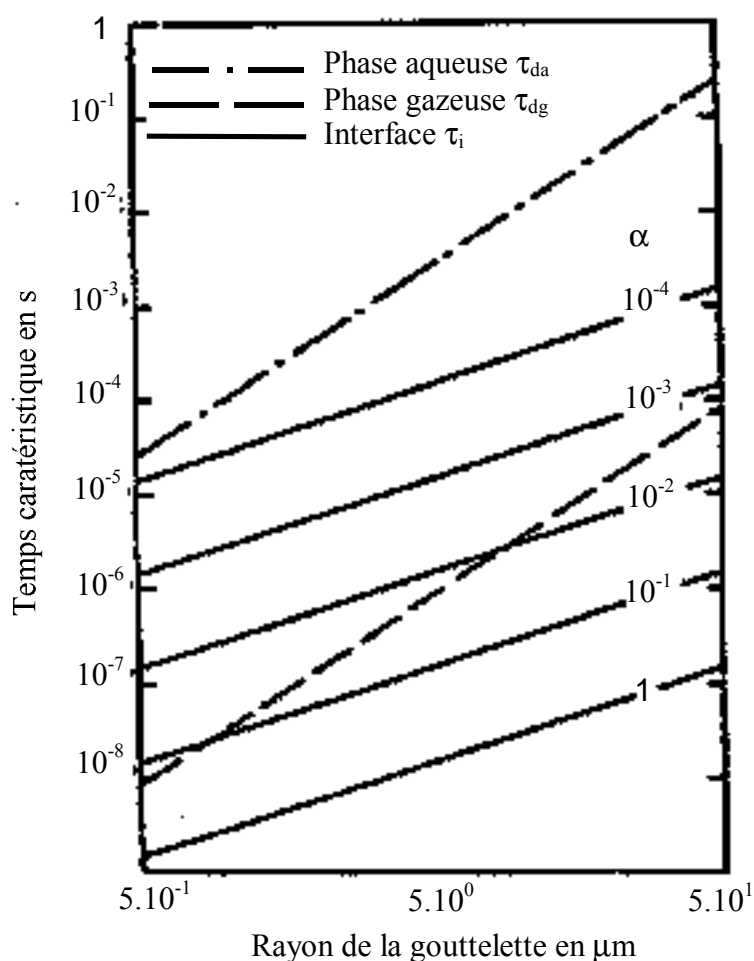


Figure 1-4. Temps caractéristiques associés à la diffusion en phase aqueuse ( $\tau_{da}$ ), en phase gazeuse ( $\tau_{dg}$ ) et au transport interfacial ( $\tau_i$ ) en fonction du rayon de la gouttelette.  $\tau_i$  est calculé pour une masse moléculaire de  $30\text{ g.mol}^{-1}$  et une température de  $298^\circ\text{K}$ . D'après Schwartz (1986).

Le temps caractéristique de diffusion en phase aqueuse correspond au temps au bout duquel la concentration de l'espèce dans la gouttelette est homogène et ne dépend pas du rayon. Pour que cette étape ne soit pas limitante pour les réactions de l'espèce en phase aqueuse, il faut que  $\tau_{da} \ll \tau_r$ , cette condition est presque toujours réalisée et signifie que la concentration de l'espèce est quasi homogène sur tout le volume de la gouttelette. En effet pour la plupart des espèces chimiques, sauf OH,  $\text{O}_3$  et  $\text{HO}_2$ ,  $\tau_r$  minimum est de l'ordre de la minute alors que  $\tau_{da}$  est de l'ordre du millièème de seconde pour un rayon de  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Pour

$\text{HO}_2$ ,  $\tau_r$  est de l'ordre de la seconde et la condition est aussi vérifiée. Par contre OH est très réactif de sorte que  $\tau_r > \tau_{da}$ . Quant à l'ozone, on trouve dans certaines conditions  $\tau_r \approx \tau_{da}$ . Donc pour ces deux espèces, la concentration a un profil dans la gouttelette en fonction de  $r \leq a$  qui dépend des mécanismes réactionnels de destruction et de formation en phase aqueuse. A priori, cette dépendance en  $r$  de la concentration de OH et de l'ozone peut être négligée (Schwartz, 1986).

Finalement les étapes à prendre en compte sont le transfert de l'espèce de l'air vers l'intérieur de la gouttelette (la diffusion en phase aqueuse n'est pas limitante) associée au temps  $\tau_t$ , et la réactivité en phase aqueuse associée au temps  $\tau_r$ . La Figure 1-5 résume les processus qu'il faut considérer, les étapes non limitantes ayant été éliminées. Les processus restant sont :

(1) : Transfert de l'espèce en phase gazeuse dans la gouttelette.  $P_A(\infty)$  est la pression partielle de l'espèce A dans l'air.

(2) : Etablissement rapide d'un équilibre en phase aqueuse impliquant le gaz dissout : équilibre de dissociation ou d'hydratation.

(3) : Réactions chimiques en phase aqueuse impliquant l'espèce A dissoute ou sa forme en équilibre B. C est un des produits de ces réactions, sa concentration est homogène sur le volume de la gouttelette.

(4) : Passage possible des produits volatils en phase gazeuse par le processus inverse du transfert gaz gouttelette.

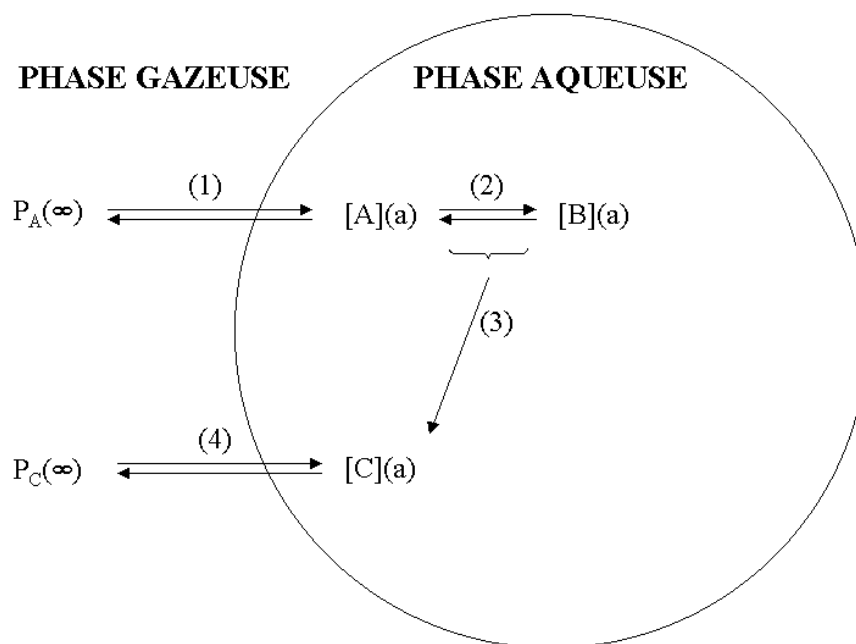
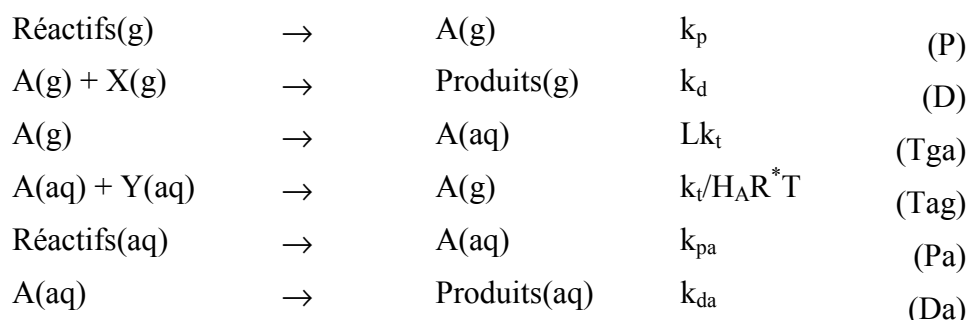


Figure 1-5. Processus physico-chimiques du transfert gaz gouttelette après simplification pour une gouttelette de rayon  $a$ .

### 1.2.2. Mise en équation

A partir de la définition du temps caractéristique de transfert de masse  $\tau_t$ , on peut effectuer la mise en équation de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques subis par une espèce A dans un nuage mono dispersé ayant un contenu en eau liquide  $L$  en volume d'eau par volume d'air. La réaction de transfert de l'espèce A de la phase gazeuse vers la gouttelette est alors décrite par la constante de réaction  $Lk_t$  (en  $s^{-1}$ ,  $k_t$  est l'inverse de  $\tau_t$ ) ; et dans le sens

inverse gouttelette  $\rightarrow$  gaz par la constante de réaction  $k_t/H_A R^* T$  (en  $s^{-1}$ ,  $R^*$  constante des gaz parfaits =  $0,08206 \text{ atm.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Si en phase gazeuse, l'espèce A est le produit d'une réaction (P) de constante  $k_p$  et est détruite en réagissant avec une espèce X par la réaction (D) de constante  $k_d$  et en phase aqueuse, elle est produite par la réaction (Pa) de constante  $k_{pa}$  et est détruite en réagissant avec une espèce Y par la réaction (Da) de constante  $k_{da}$ , le mécanisme réactionnel pour l'espèce A s'écrit (Schwartz, 1986) :



En utilisant le facteur de conversion de M en atm,  $LR^*T$ , on obtient alors les équations différentielles suivantes pour l'évolution de la pression partielle de A en atm et de la concentration de A en phase aqueuse en M :

$$\frac{dP_A}{dt} = \frac{Lk_t}{H_A} [A(aq)] - Lk_t P_A + k_p P_{\text{réactifs(g)}} - k_d P_A P_X \quad (1-27)$$

$$\frac{d[A(aq)]}{dt} = \frac{k_t}{R^* T} P_A - \frac{k_t}{H_A R^* T} [A(aq)] + k_{pa} [\text{Réactifs(aq)}] - k_{da} [A(aq)][Y(aq)] \quad (1-28)$$

A la différence du système à résoudre en ciel clair, la résolution du système d'équations différentielles en présence d'un nuage mono-dispersé requiert la connaissance des valeurs des constantes de Henry, des constantes de dissociation et d'hydratation, des coefficients d'accommodation, des coefficients de diffusion en phase gazeuse, des mécanismes réactionnels en phase aqueuse et des constantes de réactions correspondantes. En plus, dans le cas de petites gouttes (typiquement pour des diamètres inférieurs à  $5\mu\text{m}$ , cas de certains brouillards), il faut également tenir compte des effets de la force ionique.

### 1.2.3. Valeurs des coefficients d'accommodation

Comme illustré Figure 1-4, les coefficients d'accommodation sont typiquement des paramètres sensibles dans la représentation des échanges gaz/gouttelettes. En effet, contrairement aux constantes de Henry, il n'existe pas de méthode d'estimation des coefficients d'accommodation, en général et quand aucune valeur n'existe, on utilise la valeur moyenne de 0,5 (Lelieveld and Crutzen, 1991 ; Leriche et coll., 2000a). Cependant, les coefficients d'accommodation ont des valeurs variant sur plusieurs ordres de grandeur et utiliser une valeur moyenne peut donc être une source d'erreur dans les modèles de chimie troposphérique multiphase.

De plus, les valeurs existantes des coefficients d'accommodation pour les gaz traces troposphériques sont peu nombreuses. Les mesures disponibles sont plutôt effectuées dans les conditions stratosphériques avec des conditions de température, de nature de la solution (glace, acide sulfurique, etc.) très différentes de celles de la troposphère. Ce problème est illustré dans la compilation de données effectuée par Müller (1999). Parfois, ce n'est pas le coefficient d'accommodation qui est mesuré mais le coefficient de capture qui représente la limite inférieure du coefficient d'accommodation (Ravishankara, 1997).

#### 1.2.4. Valeurs des coefficients de diffusion en phase gazeuse

Les coefficients de diffusion en phase gazeuse interviennent dans le calcul du temps caractéristique de diffusion en phase gazeuse et donc dans le calcul de la constante de transfert de masse  $k_t$ . Les valeurs des coefficients de diffusion en phase gazeuse sont évaluées autour de  $0,1 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . En général, cette valeur est utilisée dans les modèles de chimie troposphérique en présence de nuage (Lelieveld et Crutzen, 1991 ; Jacob, 1986 ; Leriche et coll., 2000a). Cependant, pour certaines espèces cela peut représenter une source d'erreurs quand la valeur s'écarte de 0,1.

Le Tableau 1-4 présente les valeurs des coefficients de diffusion gazeuse pour quelques espèces d'intérêt troposphérique.

Dans le cas où il n'existe pas de données de  $D_g$ , comme pour le formaldéhyde par exemple, il existe une méthode d'approximation décrite dans Fuller, 1986.

Tableau 1-4. Valeurs des coefficients de diffusion en phase gazeuse pour quelques espèces d'intérêt troposphérique.

Espèces	$D_g (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	Références
$\text{CO}_2$	1,55	McElroy, 1997
$\text{HCl}$	1,89	Marsh et McElroy, 1985
$\text{NH}_3$	2,3	Ponche et coll., 1993
$\text{O}_3$	1,48	Schwartz, 1986
$\text{HO}_2$	1,04	Hanson et coll., 1992
$\text{OH}$	1,53	Hanson et coll., 1992
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,46	McElroy, 1997
$\text{HNO}_3$	1,32	Kirchner et coll., 1990
$\text{HNO}_2$	1,3	Kirchner et coll., 1990
$\text{HNO}_4$	1,3	Schweitzer et coll., 1998
$\text{NO}_3$	1	Thomas et coll., 1998
$\text{NO}_2$	1,92	Ponche et coll., 1993
$\text{N}_2\text{O}_5$	1,1	Kirchner et coll., 1990
$\text{SO}_2$	1,28	McElroy, 1997
$\text{CH}_3\text{OH}$	1,16	Schwartz, 1986
$\text{HCOOH}$	1,53	Schwartz, 1986

#### 1.2.5. Déviation par rapport à la loi de Henry

La prise en compte de la cinétique du transfert de masse implique des déviations possibles par rapport à l'équilibre de Henry. Ces déviations proviennent des limitations dues à la diffusion en phase gazeuse, au transfert à l'interface gaz gouttelette et vice et versa mais



aussi à des limitations dues à la cinétique réactionnelle en phase gazeuse et/ou aqueuse. De plus, comme nous le verrons par la suite, les processus microphysiques et dynamiques sont également susceptibles d'entraîner des déviations par rapport à la loi de Henry.

#### 1.2.5.1. Quantification de la déviation par rapport à la loi de Henry

La cinétique du transfert de masse permet de définir un paramètre pour quantifier la déviations possibles des espèces par rapport à la loi de Henry. Ce paramètre nommé facteur de répartition entre les phases est défini par (Audiffren et coll., 1998 ; Chaumerliac et coll., 2000) :

$$q = \frac{C_{(aq)}}{LH^* R^* TC_{(g)}} \quad (1-29)$$

où :

$C_{(aq)}$  et  $C_{(g)}$  sont les concentrations de l'espèce en phase aqueuse et gazeuse respectivement en molec.cm<sup>-3</sup> d'air.

Tel qu'il est défini dans la formule (1-29), le facteur de répartition des espèces entre les phases a une valeur de 1 si l'espèce est à l'équilibre de Henry. Si sa valeur est inférieure à 1, cela signifie que la concentration de cette espèce dans la phase aqueuse n'atteint pas la concentration d'équilibre prévue par la loi de Henry et inversement, si elle est supérieure à 1. Pour les espèces très peu solubles comme les NO<sub>x</sub> ou l'ozone, le facteur q est proche de 1 et ces espèces sont presque toujours à l'équilibre de Henry. Par contre, pour les espèces très solubles comme le peroxyde d'hydrogène, le radical HO<sub>2</sub> ou encore pour les espèces moyennement solubles et très réactives comme le radical hydroxyl, le rapport n'est pas nécessairement égal à 1. En réalité, pour ces espèces solubles, c'est la réactivité de l'espèce dans les deux phases et la valeur de leur constante de Henry effective qui vont déterminer le facteur de répartition entre les phases. Ce paramètre est donc un bon indicateur du comportement d'une espèce soluble et de la façon dont ce comportement peut influencer sur la phase gazeuse, puisqu'il prend en compte la réactivité de l'espèce dans les deux phases et la répartition entre ces phases. De plus, le facteur q permet d'exprimer de façon simple le temps de mise à l'équilibre  $\tau_{eq}$  pour une espèce donnée dans chacune des phases (Audiffren et coll., 1998) :

$$\left| \frac{C_{(g_{eq})} - C_{(g)}}{\tau_{eq_g}} \right| = D_{gaz} C_{(g)} + Lk_t C_{(g)} (1 - q) \quad (1-30)$$

$$\left| \frac{C_{(aq_{eq})} - C_{(aq)}}{\tau_{eq_g}} \right| = D_{aq} C_{(aq)} + \frac{k_t}{H^* R^* T} C_{(aq)} (1 - q) / q \quad (1-31)$$

où :

$C_{(aq_{eq})}$  et  $C_{(g_{eq})}$ , concentrations de l'espèce à l'équilibre en phase aqueuse et gazeuse respectivement en molec.cm<sup>-3</sup> d'air.

$D_{aq}$  et  $D_{gaz}$  sont respectivement les taux de destruction de l'espèce en phase aqueuse et gazeuse en s<sup>-1</sup>,

$k_t$  est la constante de transfert de l'espèce en s<sup>-1</sup>.

Pour comprendre la signification de ces deux équations, analysons l'évolution des termes de la première à l'apparition de la phase aqueuse. Quand la phase aqueuse apparaît, le terme  $Lk_t C_{(g)} (1 - q)$  devient le terme prépondérant pour la plupart des espèces puisque q vaut zéro. Si

l'équilibre de Henry est établi au bout d'un certain temps, le temps de mise à l'équilibre en phase gazeuse ne dépend plus que de  $D_{(g)}$  tout comme avant l'apparition de la phase aqueuse. Donc, si une espèce dévie de la loi de Henry, son temps de mise à l'équilibre va être augmenté dans les deux phases.

D'autres paramètres sont utilisés par certains auteurs pour quantifier la déviation par rapport à la loi de Henry. Herrmann et coll. (2000) utilisent un facteur de répartition  $\epsilon$  qui est défini par :

$$\epsilon = \frac{C_{(aq)}}{C_{(aq)} + C_{(g)}} \quad (1-32)$$

Ils comparent ensuite ce facteur avec le facteur de répartition à l'équilibre de Henry qui est calculé à partir de la concentration aqueuse à l'équilibre vis à vis de la phase gazeuse :

$$\epsilon_{\text{henry}} = \frac{C_{(aq),\text{henry}}}{C_{(aq),\text{henry}} + C_{(g)}} = \frac{LH^*R^*TC_{(g)}}{LH^*R^*TC_{(g)} + C_{(g)}} = \frac{LH^*R^*T}{LH^*R^*T + 1} \quad (1-33)$$

Ces deux facteurs sont reliés au facteur de répartition entre les phases q par la relation :

$$q = \frac{\epsilon(1 - \epsilon_{\text{henry}})}{\epsilon_{\text{henry}}(1 - \epsilon)} \quad (1-34)$$

#### 1.2.5.2. Valeurs de la déviation par rapport à la loi de Henry

Plusieurs auteurs ont étudié les déviations par rapport à la loi de Henry pour différentes campagnes de mesures. D'une façon générale, les mesures de terrain présentent toujours des déviations par rapport à loi de Henry plus ou moins importantes selon les espèces et selon les conditions environnementales (type de nuage, de masse d'air).

Le Tableau 1-5 présente quelques résultats de valeurs du facteur de répartition entre les phases q pour différentes espèces et pour différents sites de mesures. Les valeurs observées et les dépendances au pH pour une même espèce peuvent être différentes selon le site et le type de nuage. Des considérations théoriques permettent d'expliquer une partie des déviations par rapport à la loi de Henry observées. Pandis et Seinfeld (1991) montrent par calcul théorique qu'une population de gouttes individuellement à l'équilibre de Henry avec un pH fonction de la taille des gouttes n'est pas à l'équilibre de Henry en moyenne mais est sursaturée ( $q > 1$ ). Cette déviation par rapport à loi de Henry, dû au fait que les mesures des concentrations dans les gouttes sont en général intégrées ("bulk"), peut expliquer des sursaturations allant jusqu'à des valeurs de q de 3. Winiwarter et coll. (1992) et Pandis et Seinfeld (1992) montrent que si le nuage est à l'équilibre de Henry au cours du temps, le fait d'effectuer des mesures intégrées sur des durées de l'ordre de 15 minutes entraîne une sous-saturation de l'échantillon moyen par rapport à l'air. En effet, les variations typiques du contenu en eau liquide sont beaucoup plus faibles et cette sous-saturation est d'autant plus grande que la variabilité relative du contenu en eau nuageuse est importante. Pour une variabilité relative de 100%, Winiwarter et coll. (1992) calculent un facteur q de 0,3. Dans la plupart des cas, ces deux effets ne permettent pas d'expliquer complètement les valeurs des facteurs de répartition entre les phases observées.

Winiwarter et coll. (1994) montrent par un calcul théorique en faisant des hypothèses sur le temps de vie des gouttes qu'une partie de leurs résultats peut être attribuée à une limitation due à la cinétique du transfert de masse. Pour l'ammonium, les limitations dues au transfert de masse permettent d'expliquer entièrement la sous-saturation observée dans les gouttes. Par

contre, pour les acides organiques, seulement une partie de la déviation observée peut être expliquée par la limitation due à la cinétique de transfert de masse.

Tableau 1-5. Valeurs mesurées des facteurs de répartitions entre les phases durant différentes campagnes de mesures.

Espèces	Valeurs de q	PH	Sites	Références
HCOOH	0,001 à 2	7 à 3	PV <sup>1</sup> , pollué	Facchini et coll., 1992a
	0,003 à 40	7 à 3	KF <sup>2</sup> et PV <sup>1</sup> , pollués	Winiwarter et coll., 1994
	0,01 à 10	7 à 3	Forêt, Virginie, éloigné	Keene et coll., 1995
	10 à 0,1	5,5 à 3	GDF <sup>3</sup> , propre	Laj et coll., 1997
	0,01 à 1	5 à 3	Puy de Dôme, propre	Voisin et coll., 2000
CH <sub>3</sub> COOH	0,01 à 10	7 à 3	KF <sup>2</sup> et PV <sup>1</sup> , pollué	Winiwarter et coll., 1994
	0,5 à 0,02	5,5 à 3	GDF <sup>3</sup> , propre	Laj et coll., 1997
	0,1 à 1	5 à 3	Puy de Dôme, propre	Voisin et coll., 2000
HCHO	10 à 1	7 à 2	PV <sup>1</sup>	Ricci et coll., 1998
HCl	10 <sup>-8</sup> à 10 <sup>-4</sup>	5 à 3	Puy de Dôme, propre	Voisin et coll., 2000
HNO <sub>3</sub>	0,1 à 1	7 à 2	PV <sup>1</sup> , pollué	Ricci et coll., 1998
	10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-4</sup>	5 à 3	Puy de Dôme, propre	Voisin et coll., 2000
S(IV)	70 à 500	3,5 à 2	BLA <sup>4</sup> , pollué	Richards et coll., 1983
	0,001 à 10	7 à 3	KF <sup>2</sup> et PV <sup>1</sup> , pollué	Winiwarter et coll., 1994
	0,1 à 10	5,5 à 3	GDF <sup>3</sup> , propre	Laj et coll., 1997
	0,1 à 10	5 à 3	Puy de Dôme, propre	Voisin et coll., 2000
NH <sub>3</sub>	0,01 à 10	7 à 3	PV <sup>1</sup> , pollué	Facchini et coll., 1992b
	0,001 à 1	7 à 3	KF <sup>2</sup> et PV <sup>1</sup> , pollué	Winiwarter et coll., 1994
	100 à 1	7 à 2	PV <sup>1</sup> , pollué	Ricci et coll., 1998
	0,05 à 0,2	5 à 3	Puy de Dôme, propre	Voisin et coll., 2000
<sup>1</sup> : Vallée du Po (Italie), brouillards ; <sup>2</sup> : Kleiner Feldberg (Allemagne), strato-cumulus et stratus ; <sup>3</sup> : Great Dun Fell (Angleterre), nuages orographiques ; <sup>4</sup> : Bassin de Los Angeles (Etats Unis), brouillards				

La présence d'un film organique à la surface des gouttes peut inhiber le transport de masse à travers l'interface air goutte en diminuant la tension de surface, ce qui pourrait

entraîner une sous-saturation des gouttes par rapport à l'air (Gill et coll., 1983). Facchini et coll. (1992a,b) et Winiwarter et coll. (1994) émettent cette hypothèse pour expliquer une partie des sous-saturations qu'ils observent. Facchini et coll. (1992a) précisent que cet effet devrait produire de plus grandes déviations par rapport à l'équilibre de Henry dans les régions de pH où le plus grand transfert de masse dans la goutte est attendu. Récemment, Facchini et coll. (2000) ont mesuré les tensions de surface dans des échantillons d'eau nuageuse, de brouillard et d'aérosols humides en fonction de la concentration aqueuse en composés organiques solubles. Ces résultats montrent une diminution significative de la tension de surface pour les échantillons de brouillard pollué, cette diminution étant due en majorité aux composés polyacides. Ce phénomène de film organique commence aussi à être examiné par des études de modélisation. Par exemple, Seidl (2000) présente un modèle qui permet de décrire la formation d'un film de surface composé d'acides gras.

Dans certains cas, les déviations par rapport à l'équilibre de Henry observées sont expliquées par la chimie en phase aqueuse, comme pour la production de l'acide formique dans les gouttes, par exemple, qui entraînerait la sursaturation observée par Laj et coll. (1997) à fort pH.

Les études de modélisation de la chimie multiphase ont également mis en évidence des déviations par rapport à la loi de Henry pour certaines espèces chimiques. Chaumerliac et coll. (2000) trouvent avec un modèle de photochimie multiphase simple une sous-saturation pour le peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse dû à sa réactivité vis-à-vis du dioxyde de soufre. Leriche et coll. (2000a) qui utilisent un modèle de photochimie multiphase plus détaillé trouvent une sursaturation très importante pour l'acide nitrique dans la phase aqueuse qui est reliée à la concentration élevée des  $\text{NO}_x$  dans la phase gazeuse. En effet, ce niveau élevé de  $\text{NO}_x$  implique une production importante d'acide nitrique en phase gazeuse qui est plus rapide que son transfert de masse dans les gouttes de nuage. Colville et coll. (1994) confirment les résultats théoriques de Pandis et Seinfeld (1991) avec un modèle de chimie de nuit qui considère plusieurs catégories de gouttes suivant leurs tailles. Ils trouvent que les gaz peu solubles atteignent l'équilibre de Henry dans chaque catégorie de gouttes mais pas dans le nuage intégré à cause de la dépendance en taille de gouttes du pH.

En conclusions, les études portant sur les déviations par rapport à la loi de Henry, que ce soit à partir de mesures ou de modèles numériques, montrent qu'il est indispensable de considérer les limitations dues à la cinétique de transfert de masse pour représenter les échanges entre la phase gaz et la phase aqueuse dans la troposphère. Contrairement à l'hypothèse utilisés dans un certain nombre de modèles numériques (Flossmann et coll., 1987 ; Hegg et Larson, 1990), les concentrations dans la phase aqueuse des gaz solubles comme l'acide nitrique ou le peroxyde d'hydrogène peuvent dévier de l'équilibre de Henry.

### 1.3. Réactivité dans les phases condensées troposphériques

#### *1.3.1. Chimie des $\text{HO}_x$*

En ciel clair, la chimie des  $\text{HO}_x$  est responsable de la production d'ozone à travers une chaîne catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures en présence de  $\text{NO}_x$  (Jacob, 2000 ; Warneck, 2000). En présence de nuages et/ou d'aérosols humides, cette chimie va être perturbée directement par le lessivage des  $\text{HO}_x$  par les gouttes et/ou les aérosols humides et indirectement par la réactivité dans la phase aqueuse.

##### *1.3.1.1. Mise en évidence par les campagnes de mesures*

Plusieurs campagnes de mesures ont mis en évidence le lessivage de  $\text{HO}_2$  par les aérosols humides, les gouttes de nuages ou de brouillard. Cantrell et coll. (1996a,b) ont mesuré la concentration totale des radicaux peroxy ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ) à l'observatoire de Mauna Loa,

Hawaii. La comparaison de leurs mesures avec les résultats d'un modèle photochimique montre une surestimation de la concentration des radicaux peroxyxyles totaux de l'ordre de 10 à 40% qui est corrélée avec la concentration des aérosols mesurée. En ajoutant une perte des radicaux peroxyxyles par lessivage par les aérosols humides, les résultats numériques sont alors en meilleur accord avec les mesures. Les rares mesures de  $\text{HO}_2$  en présence de nuage ou de brouillard montrent des concentrations plus faibles que les concentrations mesurées en ciel clair (Cantrell et coll., 1984 ; Brune et coll., 1999). Pour OH, le lessivage par les aérosols humides est à priori négligeable à cause de son temps de vie très court en phase gazeuse (Jacob, 2000). Les seules mesures de OH en présence de nuage sont présentées par Mauldin et coll. (1997), elles montrent une perte de OH due à la présence de nuages avec des concentrations environ deux fois plus faibles dans le nuage comparées à celles mesurées en dehors du nuage. Ce résultat est confirmé par les simulations effectuées par Frost et coll. (1999) qui expliquent les principales différences entre les résultats numériques et les mesures de Mauldin et coll., 1997 en ajoutant le transfert de masse de OH et  $\text{HO}_2$  entre la phase gazeuse et aqueuse dans le modèle photochimique. La perte de OH en présence de nuage s'explique dans ce cas par le transfert de OH dans les gouttes de nuage alors que le transfert de  $\text{HO}_2$  dans les gouttes n'influe pas sur la concentration de OH étant donné le faible lien entre OH et  $\text{HO}_2$  du à la faible concentration de  $\text{NO}_x$ .

### 1.3.1.2. Chimie des $\text{HO}_x$ dans les nuages et les aérosols

La Figure 1-6 résume la connaissance actuelle de la chimie des  $\text{HO}_x$  en présence de nuage (Jacob, 2000). Cette connaissance provient à la fois des mesures cinétiques en laboratoire et des résultats de modèles de chimie troposphérique en présence de nuage (Graedel et Weschler, 1981 ; Chameides and Davis, 1982 ; Graedel and Goldberg, 1983 ; Jacob, 1986 ; Lelieveld et Crutzen, 1991 ; Herrmann et coll. ; 2000 ; Leriche et coll., 2000a).

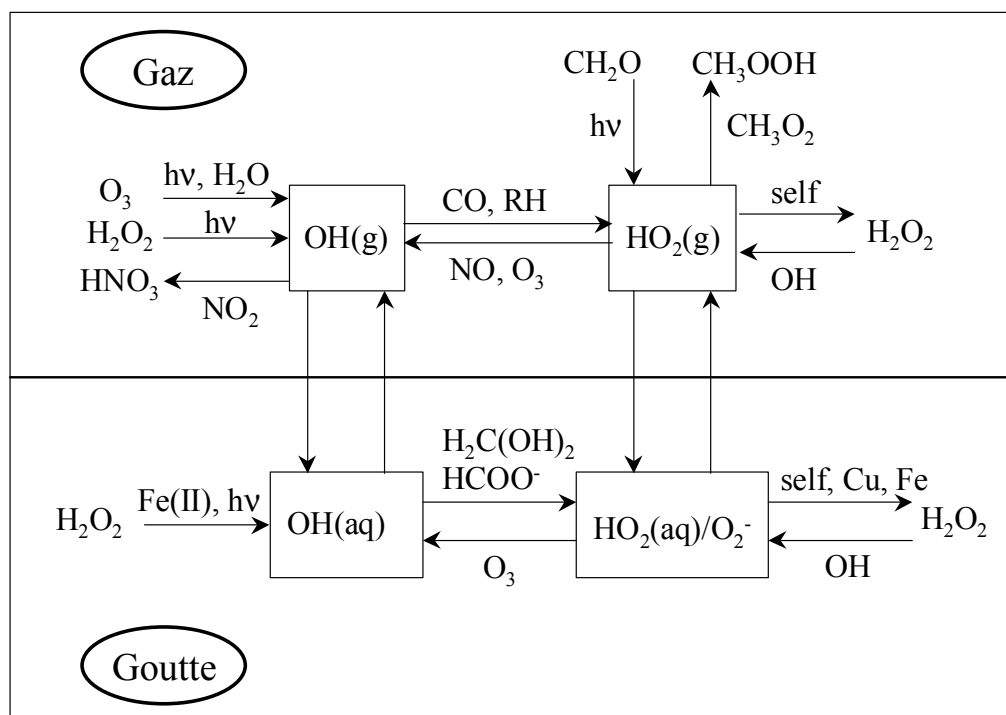


Figure 1-6. Chimie des  $\text{HO}_x$  en présence de nuage, les voies réactionnelles principales sont indiquées, d'après Jacob (2000).

Le radical  $\text{HO}_2$  est lessivé de façon efficace par les gouttes de nuage à cause de sa dissociation acide-base dans l'eau qui augmente sa solubilité. Il est donc présent en phase aqueuse sous sa forme aqueuse et sous sa forme basique, l'ion superoxyde  $\text{O}_2^-$  avec un  $\text{pK}_a$  de 4,7. Sa réactivité dans l'eau est dépendante de la valeur du pH car l'ion superoxyde est plus réactif que la forme aqueuse de  $\text{HO}_2$ . La self réaction de  $\text{HO}_2$  sous forme aqueuse avec sa base conjuguée pour produire du peroxyde d'hydrogène est beaucoup plus rapide que la réaction équivalente en phase gazeuse et peut donc induire selon le milieu environnemental une production de peroxyde d'hydrogène.

Le lessivage du radical  $\text{HO}_2$  supprime la production d'ozone par la conversion de NO en  $\text{NO}_2$  par  $\text{HO}_2$ . Contrairement à  $\text{HO}_2$ , NO n'est pas soluble et la réaction de conversion de NO en  $\text{NO}_2$  n'existe pas en phase aqueuse. De même, le lessivage de  $\text{HO}_2$  ralentit la perte d'ozone par la réaction gazeuse de l'ozone avec  $\text{HO}_2$  qui produit un radical OH. Mais, en phase aqueuse, l'ion superoxyde détruit l'ozone de façon extrêmement efficace en produisant un radical OH (Lelieveld et Crutzen, Monod et Carlier, 1999). Le radical OH peut être alors reconverti en radical  $\text{HO}_2$  par l'oxydation des COVs et plus particulièrement du formaldéhyde et de l'ion formate (Arakaki et Faust, 1998 ; Monod et Carlier, 1999).

Un autre puits important pour le radical  $\text{HO}_2$  en phase aqueuse est la réaction de l'ion superoxyde avec le fer II et III et surtout avec le cuivre I et II (Matthijsen et coll., 1995 ; Walcek et coll., 1997 ; Herrmann et coll., 2000), ces réactions sont des puits nets d' $\text{HO}_x$ .

Les principales sources de OH en phase aqueuse sont son transfert depuis la phase gazeuse, la réaction de l'ion superoxyde avec l'ozone, les réactions de Fenton du peroxyde d'hydrogène avec le fer II et le cuivre I et la photolyse du peroxyde d'hydrogène et de l'ion nitrate qui n'est pas représenté sur la Figure 1-6 mais n'est cependant pas négligeable selon le milieu environnemental (Herrmann et coll., 2000 ; Leriche et al, 2000a).

D'une façon générale, les métaux de transition essentiellement le fer et le cuivre sont impliqués dans un cycle catalytique avec les  $\text{HO}_x$  comme décrit dans Losno (1999) : les réactions de Fenton du peroxyde d'hydrogène avec le fer (II) et le cuivre (I) produisent des radicaux OH et les réactions de l'ion superoxyde avec le cuivre (II) et le fer (III) sont des puits nets d' $\text{HO}_x$ .

Faust et Allen (1993) ont montré en irradiant des échantillons d'eau nuageuse et de brouillard collectés dans divers endroits aux Etats Unis qu'il existe une ou plusieurs sources de OH en phase aqueuse qui proviennent de réactions de photolyse. Une de ces sources de  $\text{HO}_x$  dans les gouttes pourraient provenir de la photolyse de complexes organiques entre le fer III et l'oxalate (Zuo et Hoigné, 1992) mais également avec le citrate et le malonate (Faust et Zepp, 1993) via la formation de peroxyde d'hydrogène qui produit des radicaux OH par photolyse ou réaction de Fenton avec le fer II. Le rôle de tels complexes restent pour l'instant incertain. La présence de chromophores organiques dans les gouttes et les aérosols pourraient également être responsables de sources supplémentaires de peroxyde d'hydrogène et de  $\text{HO}_x$  (Cooper et coll., 1988 ; Faust et Allen, 1992, 1993 ; Anastasio et coll., 1994 ; Arakaki et coll., 1995). Saxena et Hilderman (1996) identifient un certain nombre de composés organiques dissous comme des carbonyles et des cétones avec une fonction d'acide carboxylique qui pourraient jouer le rôle de chromophores et entraîner la formation de  $\text{HO}_x$ . Ces processus ont besoin d'être quantifiés pour être pris en compte dans les modèles de photochimie multiphase.

En ce qui concerne, les radicaux peroxydes organiques, leur rôle est pour l'instant incertain. Le radical  $\text{CH}_3\text{O}_2$  n'est pas très soluble et son lessivage par les gouttes a un effet négligeable en général (Jacob, 2000). Le radical  $\text{OHCH}_2\text{O}_2$  qui est beaucoup plus soluble semble jouer un rôle dans la production d'acide formique selon le pH et le milieu environnemental (Monod et Carlier, 1999) mais seule sa constante de réaction pour sa self réaction est connue, les autres constantes de réaction sont estimées. Le radical acétyle peroxyde semble aussi avoir un rôle important dans la phase aqueuse car il est très réactif, il

réagit plus rapidement avec l'ion superoxyde que  $\text{HO}_2$  aqueux (Faust, 1998). Pour les autres radicaux organiques peroxydes dont certains peuvent avoir une solubilité importante, ils n'existent quasiment pas de données sur leur réactivité, leurs rôles restent à déterminer dans un premier temps par des mesures de leurs solubilités et de leurs réactivités en phase aqueuse.

### 1.3.2. Chimie des composés azotés en présence de nuages ou d'aérosols humides

Les composés azotés en particulier les  $\text{NO}_x$  et les  $\text{NO}_y$  réactifs jouent un rôle primordial dans la pollution atmosphérique. Les  $\text{NO}_x$  sont directement liés à la production d'ozone, selon leurs concentrations dans l'atmosphère, l'ozone va être détruit ou produit en présence de COVs. Parmi les  $\text{NO}_y$  réactifs, le PAN est un polluant important dans l'air urbain et est produit en présence de concentration élevée de  $\text{NO}_x$  et de COVs. L'acide nitrique qui est produit en présence de  $\text{NO}_x$  élevés est un des composés responsable de l'acidification des pluies. Les  $\text{NO}_x$  ne sont pas solubles mais cependant la présence de nuage ou d'aérosols humides peut perturber la chimie des  $\text{NO}_x$  en phase gazeuse via les composés azotés solubles : l'acide nitrique,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , l'acide nitreux, l'acide pernitrique et le PAN.

$\text{N}_2\text{O}_5$  qui est produit via la formation du radical  $\text{NO}_3$  est l'anhydride de l'acide nitrique et est rapidement hydrolysé en formant de l'acide nitrique au contact de l'eau liquide ce qui entraîne un puits de  $\text{NO}_x$  (Colville et coll., 1994 ; Warneck, 2000). Ce processus n'est important que la nuit car le radical nitrate est rapidement photolysé le jour.

L'acide nitrique est un acide fort et il est donc très soluble. Il est lessivé de façon importante par les gouttes de nuage et les aérosols humides. Il est produit en phase gazeuse en présence de fortes concentrations de  $\text{NO}_x$  et il contribue alors à l'acidification des précipitations (Calvert et coll., 1985). En phase aqueuse, il est essentiellement sous la forme de l'ion nitrate qui se photolyse en produisant le radical OH (Graedel et Weschler, 1981), cette source de OH est significative dans le cas de fortes concentrations de nitrate (Warneck, 2000).

L'acide nitreux est moyennement soluble dans l'eau où il se dissocie en formant l'ion nitrite avec un pKa de 3,4. L'acide nitreux et l'ion nitrite se photolysent en phase aqueuse pour former du OH mais du fait de sa solubilité assez faible, cette source de OH est secondaire (Warneck, 2000 ; Herrmann et coll., 2000 ; Leriche et coll., 2000a). L'ion nitrite est également oxydé par l'ozone pour former l'ion nitrate.

L'acide pernitrique est thermiquement instable. Cependant à l'altitude de formation des nuages, la température est suffisamment basse pour favoriser sa formation. Ce composé a une solubilité similaire à celle du peroxyde d'hydrogène et il est donc lessivé de façon efficace par le nuage ou les aérosols humides. En phase aqueuse, il se dissocie pour former l'ion  $\text{NO}_4^-$  avec un pKa de 5,8. L'ion  $\text{NO}_4^-$  est instable et se décompose pour former l'ion nitrite (Logager et Sehested, 1993). L'acide pernitrique est très réactif vis-à-vis de l'ion sulfite qu'il oxyde en formant de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique (Amels et coll., 1996). Cette réaction peut avoir une part importante dans l'acidification de l'eau nuageuse puis de la pluie selon le milieu environnemental et le pH du nuage (Leriche et coll., 2000a, b). Warneck (2000) calcule que cette réaction contribue pour 30% à la formation d'acide nitrique.

Le PAN (peroxy acétyle nitrate) tout comme l'acide pernitrique (Warneck, 2000) a un rôle de réservoir de  $\text{NO}_x$  du fait de sa stabilité thermique dans la haute troposphère et dans les régions froides. Les interactions du PAN avec les gouttes de nuage, de brouillard ou avec les aérosols humides semblent négligeables au vu des derniers travaux de Frenzel et coll. (2000). Ces derniers mesurent une constante de Henry relativement faible, de  $10 \text{ M.atm}^{-1}$  à  $279^\circ\text{K}$  et de 4 à  $293^\circ\text{K}$ . De plus, ils mesurent également la constante d'hydrolyse du PAN dans l'eau et dans de l'acide sulfurique ainsi que sa vitesse de destruction dans l'eau et dans diverses solutions salines, l'hydrolyse et la destruction sont toutes deux lentes. Finalement, ils

concluent donc que les interactions du PAN avec les phases condensées atmosphériques sont négligeables.

### 1.3.3. Chimie des composés soufrés en présence de nuages ou d'aérosols humides : conversion du S(IV) en S(VI)

La chimie multiphase des composés soufrés est directement liée au problème environnemental des pluies acides et donc à la conversion du S(IV) en S(VI). Le S(IV) dans les gouttes provient du lessivage du dioxyde de soufre qui se dissocie en ion sulfite et bisulfite. Calvert et coll. (1985) résument les différents oxydants possibles du S(IV) dans les gouttes : le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, les peroxydes organiques et l'oxygène catalysé par le fer III et le manganèse II. De plus, le S(IV) peut former des hydroxyalkylsulfonate avec les composés carbonylés (Olson et Hoffmann, 1989) dont le plus connu est l'hydroxyméthanesulfonate HMSA ; ces composés sont des réservoirs possibles de S(IV) car ils sont très peu réactifs vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène (Lagrange et coll., 1996). Plusieurs campagnes de mesures ont mis en évidence l'oxydation du S(IV) en S(VI). Daum et coll. (1984) qui effectuent des mesures dans des stratus et des strato-cumulus dans l'Est des Etats Unis trouvent une anticorrélation entre la concentration du dioxyde de soufre en phase gazeuse et du peroxyde d'hydrogène dans les gouttes nuageuses qui suggère la formation de sulfate par l'oxydation du dioxyde de soufre lessivé par les gouttes par le peroxyde d'hydrogène. Jacob et coll. (1987) et Hoag et coll. (1999) qui analysent des mesures dans les brouillards de nuit de la vallée de San Joaquin en Californie mettent en évidence la formation de S(VI) par l'oxydation du dioxyde de soufre lessivé par les gouttelettes principalement par l'ozone. Millet et coll. (1996) mettent également en évidence la production de sulfate dans les brouillards échantillonnés à Strasbourg par l'oxydation du dioxyde de soufre lessivé par les gouttes. Richards et coll. (1995) qui analysent des mesures avions collectées durant plusieurs années dans les stratus de nuit du bassin de Los Angeles mettent en évidence l'oxydation du S(IV) en S(VI) principalement par le peroxyde d'hydrogène avec une contribution non négligeable de la catalyse par le fer III et le manganèse II. Dutkiewicz et coll. (1995) utilisent une technique de traceur inerte pour déterminer la proportion de sulfate formé par l'oxydation du SO<sub>2</sub> lessivée par le peroxyde d'hydrogène pour des nuages en été à Whiteface Mountain.

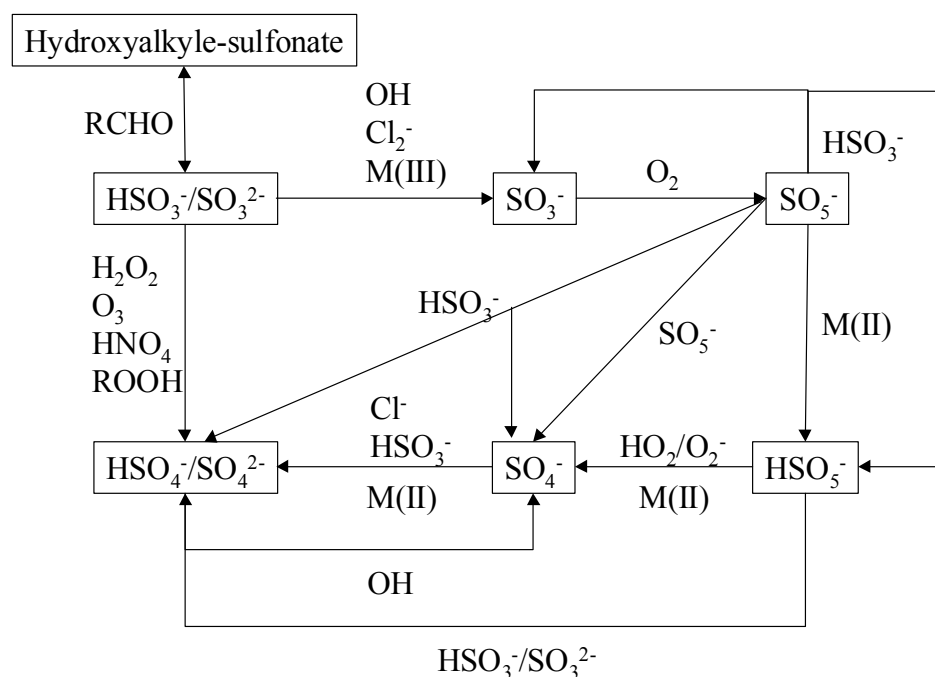


Figure 1-7. Voies réactionnelles du soufre dans la phase aqueuse troposphérique.



La Figure 1-7 résume la chimie du soufre dans la phase aqueuse troposphérique : M(III) et M(II) représentent respectivement un métal de transition (fer, manganèse ou cuivre) dans le niveau d'oxydation III ou III. La voie de conversion du S(IV) en S(VI) la plus connue est celle par le peroxyde d'hydrogène qui est catalysé par la présence d'acide et dépend donc du pH de la solution (Warneck, 2000). D'une façon générale, tous les peroxydes peuvent oxyder le S(IV) en S(VI). Les peroxydes susceptibles de participer à l'oxydation du S(IV) dans la phase aqueuse troposphérique sont les peroxydes organiques avec notamment le méthyle hydroperoxyde  $\text{CH}_3\text{OOH}$ , l'hydroxyméthyle hydroperoxyde  $\text{OHCH}_2\text{OOH}$  et l'acide peroxyacétique  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$  dont les constantes de réactions sont connues ; l'acide pernitrique  $\text{HNO}_4$  et le peroxomonosulfate  $\text{HSO}_5^-$ . Ils réagissent rapidement avec l'ion sulfite avec catalyse par la présence d'acide (Drexler et coll., 1991) avec des taux de réaction qui diminuent quand le pH augmente. La réaction avec l'ion bisulfite est généralement lente. Exceptée pour le peroxomonosulfate, toutes ces réactions sont indépendantes du pH.

Depuis plusieurs années, la voie d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est reconnue comme importante voire dominante par les mesures et les études de modélisation de la chimie multiphase (Hong et Carmichael, 1983 ; Seigneur et Saxena, 1984, 1988 ; Jacob, 1986) et plus particulièrement l'été en zone urbaine (Möller et Mauersberger, 1992a). L'importance de cette voie d'oxydation diminue quand le pH augmente et dépend également de la quantité de peroxyde d'hydrogène disponible. Le peroxyde d'hydrogène étant très soluble, si le dioxyde de soufre est en excès, le peroxyde d'hydrogène est rapidement consommé par la conversion du S(IV) en S(VI) et d'autres voies réactionnelles deviennent alors dominantes (Walcek et Taylor, 1986 ; Liang et Jacobson, 1999). Cependant, le peroxyde d'hydrogène peut être produit en phase aqueuse notamment par la self réaction du radical  $\text{HO}_2$  qui est produit par l'oxydation du formaldéhyde hydraté quand le formaldéhyde a une concentration suffisamment élevée en phase gazeuse (McElroy, 1986). Kieber et coll. (1999) mesurent une corrélation entre la concentration du formaldéhyde dans la pluie et la concentration de sulfate ne provenant pas de sels marins qui semble soutenir cette hypothèse. Il existe également une autre source possible de peroxyde d'hydrogène dans la phase condensée atmosphérique par la présence de chromophores qui produisent directement du  $\text{H}_2\text{O}_2$  et pourraient donc contribuer de façon significative à la conversion du S(IV) en S(VI) (Anastasio et coll., 1994).

L'occurrence de la réaction avec le peroxomonosulfate a été étudiée par Jacob (1986) avec un modèle de chimie multiphase pour un milieu propre pour lequel la chimie des métaux de transitions n'est pas considérée. Le peroxomonosulfate est produit par la chaîne d'oxydation du S(IV) par OH via l'ion  $\text{SO}_3^-$  et  $\text{SO}_5^-$  (Figure 1-7), dans le mécanisme de Jacob (1986), le peroxomonosulfate est produit par la réaction de  $\text{SO}_5^-$  avec  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ , cette voie étant plus rapide que la voie d'oxydation du S(IV) par  $\text{SO}_5^-$ . Avec ce mécanisme, Jacob (1986) calcule que le peroxomonosulfate contribue pour 35% au sulfate total produit dans le nuage pour des pH en dessous de 5. Cependant, la constante de réaction du peroxomonosulfate avec le S(IV) dans le mécanisme de Jacob (1986) est estimée égale à celle du S(IV) avec le peroxyde d'hydrogène alors que les récentes mesures de Betterton et Hoffmann (1988b) indiquent une valeur plus faible. Les récents travaux de modélisation de Herrmann et coll. (2000) qui tiennent compte de la chimie des métaux de transitions indiquent que l'ion  $\text{SO}_5^-$  se convertit en peroxomonosulfate par réaction avec le Fer II essentiellement. Dans ce cas, la formation de sulfate par l'oxydation du S(IV) par le peroxomonosulfate devient négligeable et le peroxomonosulfate contribue à la formation de l'ion  $\text{SO}_4^-$  via le Fer II qui participe ensuite de façon importante à la production de sulfate par réaction avec  $\text{Cl}^-$ .

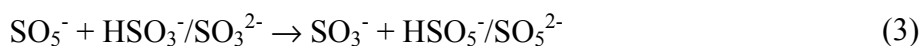
La prise en compte de l'oxydation du S(IV) par l'acide pernitrique dans les modèles de chimie multiphase est relativement récente. En effet, la constante de cette réaction a été déterminée par Amels et coll. (1996). Cette voie d'oxydation du S(IV) produit également en

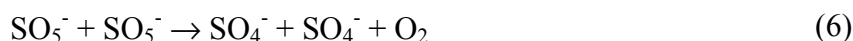
plus de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et est donc potentiellement importante pour acidifier l'atmosphère. Calvert et Stockwell (1983) ont les premiers suggéré que  $\text{HNO}_4$  pouvait être un important oxydant du S(IV) dans la phase aqueuse d'autant plus qu'il a une solubilité importante du même ordre de grandeur que celle du peroxyde d'hydrogène (Régimbal et Mozurkewich, 1997). Drexler et coll. (1991), qui donnent une première mesure de la constante de cette réaction, estiment que cette voie d'oxydation du S(IV) pourrait contribuer de façon significative à la formation de sulfate dans l'atmosphère. Contrairement aux autres réactions du S(IV) avec les peroxydes, celle avec  $\text{HNO}_4$  est indépendante du pH pour des valeurs entre 1 et 5 car la catalyse par l'eau est le terme dominant dans la chaîne d'oxydation et non pas le terme de catalyse acide (Amels et coll., 1996). Leriche et coll. (2000a) prédisent une contribution dominante de cette réaction dans la formation de sulfate dans le cas d'un environnement sous influence synoptique polluée et avec un mécanisme qui ne tient pas compte de la chimie des métaux de transition. A  $\text{pH} \sim 4,5$  pour un nuage diurne peu épais, Warneck (2000) calcule que la voie d'oxydation par  $\text{HNO}_4$  du S(IV) en S(VI) est une des plus importantes. L'acide pernitrique est un acide faible de  $\text{pK}_a$  environ 5,8 (Logager et Sehested, 1993), pour des pH au-dessus de du  $\text{pK}_a$ , l'ion  $\text{NO}_4^-$  prédomine et l'oxydation du S(IV) par le  $\text{HNO}_4$  devient moins importante.

L'oxydation du S(IV) par les peroxydes organiques s'effectue de manière similaire à celle par le peroxyde d'hydrogène (Lind et coll., 1987). Ces réactions ne sont pas très importantes de manière générale mais elles peuvent cependant participer de façon non négligeable à la formation de sulfate selon les conditions environnementales. Warneck et Taylor (1986) trouvent une contribution non négligeable pour le méthyle hydroperoxyde et le l'acide peroxyacétique dans le cas d'un nuage convectif. Liang et Jacobson (1999) qui examinent la production de sulfate pour une grande variété de milieux ambiants et de contenus en eau liquide concluent que la réaction d'oxydation avec le méthyle hydroperoxyde n'est jamais significative.

Un autre oxydant important du S(IV) est l'ozone qui réagit rapidement avec l'ion bisulfite et plus lentement avec l'ion sulfite (Hoffmann, 1986). A priori, cette réaction est donc plus importante à fort pH. Cependant, l'ozone est rapidement détruit par l'ion superoxyde qui est prédominant par rapport à  $\text{HO}_2$  pour des pHs supérieurs à 5. Selon le pH de la solution et la disponibilité des autres oxydants du S(IV), cette voie réactionnelle peut être dominante dans la formation du sulfate. Dans le cas d'une atmosphère urbaine hivernale, Möller et Mauersberger (1992a) trouvent que l'ozone prédomine pour la formation de sulfate dans les nuages. Liang et Jacobson (1999) qui négligent la présence des métaux de transition montrent que la voie d'oxydation par l'ozone prédomine pour des valeurs élevées du pH initial, pour des contenus en eau élevés et pour des concentrations initiales faibles du peroxyde d'hydrogène. Dans Herrmann et coll. (2000), qui considèrent les métaux de transition, la réaction de production du sulfate par l'oxydation du S(IV) par l'ozone devient importante uniquement quand le peroxyde d'hydrogène a été consommé.

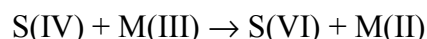
La chaîne d'oxydation du S(IV) par le radical OH est complexe. La réaction de OH avec l'ion sulfite et l'ion bisulfite est rapide (Buxton et coll., 1996a) et initie une chaîne réactionnelle qui se propage via les radicaux  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_5^-$  et  $\text{SO}_4^-$  qui se résume par la série de réactions (Warneck, 2000) :





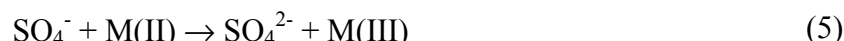
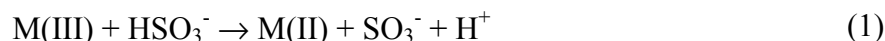
Le peroxomonosulfate réagit comme discuté précédemment. L'étape de propagation est relativement lente (Buxton et coll., 1996a). Le radical  $\text{SO}_4^-$  est très réactif vis à vis des COVs qu'il oxyde de la même manière que OH diminuant l'efficacité de la chaîne réactionnelle. Il est également très réactif vis-à-vis de  $\text{Cl}^-$  (Figure 1-7) et cette réaction produit un atome de chlore qui initie une chaîne réactionnelle produisant de façon plus ou moins importante un radical OH. Donc, en présence de chlore, quand la concentration des COVs n'est pas trop élevée, le radical  $\text{SO}_4^-$  est converti en OH (Herrmann et al, 2000). L'oxydation des COVs par OH et notamment du formaldéhyde hydraté et de l'acide formique, diminue l'efficacité de la chaîne réactionnelle (Adewuyi et coll., 1984). Les métaux de transition vont également intervenir sur l'efficacité de cette chaîne réactionnelle comme indiqué sur la Figure 1-7. Finalement, en général, l'oxydation du S(IV) par OH dans l'atmosphère n'est pas importante dans la formation du sulfate (Warneck, 2000). Cette chaîne réactionnelle peut également être initiée par le radical  $\text{Cl}_2^-$  (Herrmann et coll., 2000) et dans une moindre mesure la nuit par le radical  $\text{NO}_3$  (Chameides, 1986a,b ; Mozurkewich, 1986).

La catalyse par les métaux de transition de l'oxydation du S(IV) par l'oxygène est depuis longtemps soupçonnées comme étant une source importante de sulfate dans l'atmosphère (Graedel et Weschler, 1981). Dans les conditions atmosphériques, les métaux de transition susceptibles de catalyser l'oxydation du S(IV) en S(VI) sont essentiellement le fer et le manganèse, d'autres métaux comme le cuivre ou le cobalt ont aussi un effet catalytique mais négligeable dans l'atmosphère. Le système fer-oxygène-S(IV) est maintenant relativement bien connu. Par contre, pour les autres métaux de transition : cuivre, manganèse, chrome, etc... on considère que les voies réactionnelles sont similaires à celle du fer. Dans un premier temps, seules des expressions provenant de paramétrisations du taux de réaction existaient, la réaction était directement écrite :



De telles paramétrisations sont présentées dans Martin et coll. (1987), Grgric et coll. (1991) pour le fer, le manganèse et le cuivre et dans Berglund et coll. (1995) qui compilent les différentes paramétrisations existantes pour le manganèse.

Les récentes études de laboratoire (Ziajka et coll., 1994 ; Warneck et Ziajka, 1995 ; Berglund et coll., 1995 ; Novic et coll., 1996) ont permis de dégager un mécanisme général de la catalyse de l'oxydation du S(IV) par les métaux de transition. Ce mécanisme s'écrit (voir Figure 1-7) :



La réactivité des métaux de transition dépend de leur niveau d'oxydation et de leur spéciation. Les différentes mesures effectuées dans des aérosols, de l'eau nuageuse ou des brouillards montrent une grande variabilité des concentrations relatives du Fe(II) et du Fe(III) (Grgic et coll., 1999 ; Zhu et coll., 1993 ; Siefert et coll., 1996). La distribution des métaux de

transition actifs dans la catalyse de l'oxydation du S(IV) (fer, manganèse, cuivre et chrome) entre les deux niveaux d'oxydation dépend de l'intensité du flux actinique, de la concentration en oxydants ( $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ , etc...), en réductants ( $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ , S(IV), etc...) et en agents de complexion (l'oxalate par exemple) (Grgic et coll., 1999 ; Warneck, 2000). Dans le cas où le fer(II) ou le Mn(II) sont dominants par rapport au fer(III) ou au Mn(III) respectivement, le cycle catalytique d'oxydation du S(IV) en S(VI) a une période d'induction pendant laquelle le fer(II) ou le Mn(II) se transforme respectivement en fer(III) ou en Mn(III) qui sont les catalyseurs actifs (Grgic et coll., 1999 ; Berglund et coll., 1995). Le fer et les autres métaux de transition en général peuvent être impliqués dans toute une série de réactions chimiques et/ou photochimiques qui résultent en un cycle rapide entre le fer (II) et le fer (III) ou plus généralement entre le Mn(II) et le Mn(III). Ces nombreuses interactions entre les différentes espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse troposphérique et les métaux de transition rendent complexe la quantification de leur efficacité dans le cycle catalytique d'oxydation du S(IV) en S(VI). L'efficacité de ce cycle catalytique est directement liée à ces interactions des métaux de transition et des radicaux  $\text{SO}_5^-$ ,  $\text{HSO}_5^-$  et  $\text{SO}_4^-$  avec les autres composés chimiques présents dans la phase aqueuse atmosphérique. Les composés organiques volatils sont susceptibles de réduire l'efficacité du cycle catalytique de part leur réactivité vis-à-vis du radical sulfate (Herrmann et coll., 1999c) et par la formation de complexes organiques entre les COVs et le M(III). Grigic et coll. (1998, 1999) ont étudié le rôle d'inhibition du cycle catalytique du fer dû à la formation de complexes du fer(III) avec l'oxalate mais également avec l'acétate et le formate qui ont un effet négligeable. Du fait de ces interactions entre le radical sulfate et les COVs, l'efficacité du cycle catalytique de l'oxydation du S(IV) par le fer se trouve réduite et dans les conditions typiques des nuages atmosphériques, cette voie de formation d'acide sulfurique est en général négligeable (Warneck, 2000). Elle peut devenir non négligeable dans des conditions particulières notamment quand l'activité photochimique est réduite par exemple dans des nuages continentaux ou dans des brouillards (Berglund et coll., 1995). Cependant, les métaux de transition peuvent aussi avoir un rôle indirect sur l'oxydation du S(IV) par la formation de peroxyde d'hydrogène qu'entraîne la photolyse des complexes organiques formés par le fer et les COVs (Zuo et Hoigné, 1992 ; Faust et Zepp, 1993 ; Pehkonen et coll., 1993) ; ce rôle indirect complique l'évaluation de l'impact des métaux de transition sur la conversion du S(IV) en S(VI). Manoj et coll. (1999) ont montré récemment que l'acide cuprique provenant des aérosols en suspension dans les gouttes de nuage et de brouillard peut catalyser par voie hétérogène l'oxydation du S(IV) en S(VI) avec une période d'induction avec un taux de conversion du S(IV) en S(VI) d'environ  $0,19\text{h}^{-1}$  dans des conditions typiques de l'atmosphère.

On a vu que le S(IV) peut former des hydroxyalkylsulfonates avec les composés carbonylés (Olson et Hoffmann, 1989) qui sont des réservoirs possibles de S(IV). Le rôle réel de ces réservoirs de S(IV) est pour l'instant incertain. Plusieurs études de laboratoire se sont attachées à déterminer les vitesses de formation et de décomposition de HMSA sous diverses conditions de concentration, de pH et de température (Deister et coll., 1986 ; Boyce et Hoffmann, 1984 ; Kok et coll., 1986 ; Lagrange et coll., 1996) et pour d'autres hydroxyalkylsulfonate (Olson et Hoffmann, 1989). Si HMSA est très peu réactif vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène (Lagrange et coll., 1996), il est par contre susceptible d'être oxydé par le radical OH (Martin et coll., 1989 ; Buxton, 1994) et dans une moindre mesure par les autres radicaux présents dans la phase aqueuse (Herrmann et coll., 2000). Pour les autres hydroxyalkylsulfonates, leur réactivité n'est pas connue. Olson et Hoffmann (1989) examinent théoriquement par des calculs thermodynamiques la formation de ces composés sous des conditions atmosphériques et trouvent que leur rôle en tant que réservoir de S(IV) dépend de la solubilité des composés carbonylés ainsi que de leurs concentrations dans la

phase gazeuse. Ils montrent également que la formation de ces composés peut entraîner une augmentation significative du lessivage du dioxyde de soufre pour des brouillards où la concentration gazeuse de formaldéhyde est en excès par rapport à celle du dioxyde de soufre ou pour des nuages avec un contenu en eau élevé. Dixon et coll. (1999) mesurent la concentration de HMSA dans des aérosols collectés à Seattle et au Nouveau Mexique, ils trouvent que la concentration de HMSA mesurée est plus importante quand des nuages ont été présents sur le site de mesures. Sa concentration est trop faible pour contribuer de manière significative à la masse de soufre présente dans les aérosols cependant elle est comparable à la concentration des autres composés organiques. Kieber et coll. (1999) mesurent la composition d'échantillons de pluie collectés en Caroline du Nord, et pour ces échantillons, ils trouvent que la formation de HMSA est négligeable. Voisin et coll. (2000) qui mesurent les concentrations gazeuses et en dans l'eau nuageuse de différents gaz expliquent la déviation à la loi de Henry pour le S(IV) qu'ils observent par la présence de HMSA. Plusieurs études de modélisation ont essayé d'évaluer l'impact de la formation de HMSA sur la conversion du S(IV) en S(VI), les autres hydroxyalkylsulfonates ne sont pas considérés dans les modèles pour l'instant. Adewuyi et coll. (1984) utilisent un modèle simple de chimie troposphérique en présence de nuage pour évaluer le rôle du formaldéhyde en tant qu'inhibiteur de la formation de sulfate. Ils trouvent que la formation de HMSA peut inhiber la formation de sulfate uniquement pour des concentrations élevées de formaldéhyde cependant, leurs calculs indiquent que HMSA représente un réservoir significatif de S(IV) dans les gouttes. Seigneur et Wegrecki (1990) simulent deux cas mesurés par Richards et coll. (1983) dans des stratus du bassin de Los Angeles entre 1981 et 1985 avec un modèle incluant la chimie en phase gazeuse, aqueuse, le transfert de masse, le transport vertical et la diffusion turbulente. Leur analyse de la chimie du S(IV), qu'ils simulent, montre que la concentration aqueuse du S(IV) mesurée ne peut être expliquée que si HMSA est présent. En conclusion, la formation des hydroxyalkylsulfonates et leur réactivité restent encore à étudier que ce soit par des mesures en laboratoire ou par des études de modélisation. Leur rôle en tant que réservoir de S(IV) qui peut inhiber la formation de sulfate est directement lié à la concentration des composés carbonylés dans la phase gazeuse et à leur solubilité dans la phase aqueuse atmosphérique. Le rôle de HMSA semble important uniquement dans le cas où le contenu en eau est relativement élevé et où la concentration de formaldéhyde en phase gazeuse initiale est en excès par rapport à celle du dioxyde de soufre.

#### *1.3.4. Chimie des composés organiques volatiles en présence de nuages ou d'aérosols humides*

La réactivité des composés organiques volatils dans la phase aqueuse atmosphérique est pour l'instant assez mal connue. Les mécanismes réactionnels en phase aqueuse ne sont, pour l'instant, élucidés que principalement pour les composés à un atome de carbone. Parmi les divers COVs qui existent dans l'atmosphère, ce sont essentiellement les COVs oxygénés comme les acides carboxyliques, les composés carbonylés, les alcools et les hydroperoxydes organiques qui sont susceptibles d'interagir avec la phase aqueuse du fait de leur solubilité importante (Graedel et Weschler, 1981). Les COVs dans l'atmosphère ont un rôle important dans la formation d'ozone qui est favorisée quand leur concentration est élevée (Warneck, 2000). Leur réactivité dans la phase aqueuse peut donc perturber le cycle de l'ozone mais également agir directement sur la formation d'acide dans la phase aqueuse atmosphérique via la formation d'acides carboxyliques (Chebbi et Carlier, 1996) et via la réactivité des peroxydes organiques avec le S(IV) qui conduit à la production d'acide sulfurique (Lind et coll., 1987). Elle peut également agir indirectement sur la formation d'acide sulfurique via la formation d'hydroxyalkylsulfonates qui constituent des réservoirs de S(IV) (Olson et Hoffmann, 1989) et via la formation de radicaux HO<sub>2</sub> par l'oxydation des COVs oxygénés qui

peuvent ensuite produire du peroxyde d'hydrogène par self réaction. Les hydroperoxydes organiques sont des produits photochimiques secondaires et ont un rôle de réservoir des radicaux  $\text{HO}_x$  et  $\text{RO}_2$ , leur réactivité n'est connue qu'en tant qu'oxydant vis-à-vis du S(IV) (Lee et coll., 2000). Les radicaux présents dans la phase aqueuse atmosphériques et susceptibles d'oxyder les COVs oxygénés sont le radical OH, le radical nitrate, le radical sulfate, le radical  $\text{Cl}_2^-$  et le radical  $\text{Br}_2^-$  (Herrmann et coll., 2000).

#### *1.3.4.1. Mesures des COVs oxygénés dans la troposphère et évidence de leurs interactions avec les nuages et les aérosols humides*

L'article de synthèse de Kawamura et Kaplan (1991) recense les mesures du carbone organique total (TOC) dans les hydrométéores. Les nombreuses espèces qui composent le TOC n'ont pas toutes été identifiées mais les mesures montrent que la majeure partie du carbone organique total est sous forme dissoute (environ 80%) alors que le reste est sous forme particulaire.

Plusieurs campagnes de mesures se sont attachées à mesurer les concentrations de divers COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique. Le Tableau 1-6 synthétise les mesures existantes des COVs oxygénés dans des nuages, des brouillards ou des pluies. Pour les espèces qui se dissocient (acides carboxyliques), les concentrations indiquées se réfèrent à leur formes ioniques : ion formate, ion acétate, ion pyruvate et ion oxalate. Pour les espèces qui s'hydratent (carbonyles), les concentrations indiquées se réfèrent à leur concentration totale. Dans le Tableau 1-6, les valeurs indiquées entre parenthèses représentent des moyennes temporelles. D'une façon générale, ces mesures montrent une grande disparité des concentrations des COVs oxygénés dans les hydrométéores d'un endroit géographique et d'un milieu à l'autre et selon le type d'hydrométéores. Les acides carboxyliques y compris les diacides et les aldéhydes sont souvent mesurés à des concentrations élevées et doivent donc participer pour une part importante au TOC. En plus des concentrations indiquées dans le Tableau 1-6 pour les brouillards échantillonnés par Collett Jr. et coll. (1999), la mesure du TOC est disponible. La comparaison des concentrations du formaldéhyde et des acides organiques (formate, acétate, propionate, pyruvate et oxalate) avec la concentration en TOC montrent que la fraction en TOC de ces espèces varient de 9 à 32% avec une valeur moyenne de 19%. Cette fraction relativement faible indique qu'un nombre important d'autres composés organiques sont présents dans ce brouillard à des concentrations élevées puisque le TOC est en général composé de 80% d'espèces dissoutes.

Tableau 1-6. Mesures des concentrations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique.

Composé	Type d'hydrométéores et site	Eventail des mesures en $\mu\text{M}$	Références
$\text{CH}_3\text{OOH}$	Eloigné (montagne), pluie	<0,005-1,15	Hewitt et Kok, 1991
Méthyle hydroperoxyde	Eloigné (océan), pluie	pas détecté	Sauer et coll., 1992
MHP	Urbain (Munich), pluie	0,1-0,5	Hellpointer et Gäb, 1989
$\text{OHCH}_2\text{OOH}$	Eloigné (montagne), pluie	0,01-5,61	Hewitt et Kok, 1991
Hydroxyméthyle hydroperoxyde	Eloigné (océan), pluie	0,4-0,8	Sauer et coll., 1992
HMHP	Propre (Kleiner Feldberg), nuage	<0,008-0,21	Sauer et coll., 1996
	Pollué (Kleiner Feldberg), nuage	<0,008-0,58	Sauer et coll., 1996
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$			
Ethyle hydroperoxyde	Eloigné (montagne), pluie	<0,005-0,07	Hewitt et Kok, 1991
EHP			
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OOH}$	Eloigné (montagne), pluie	<0,005-0,02	Hewitt et Kok, 1991
1-hydroxyéthyle hydroperoxyde	Eloigné (océan), pluie	<0,008-0,5	Sauer et coll., 1992
	Propre (Kleiner Feldberg), nuage	<0,008-0,11	Sauer et coll., 1996
1-HEHP	Pollué (Kleiner Feldberg), nuage	<0,008-0,28	Sauer et coll., 1996
	Rural, pluie	0,1-61	Chebby et Carlier, 1996
	Forêt tropicale, pluie	0,5-40	Chebby et Carlier, 1996
	Eloigné (océan), pluie	2,5-12	Chebby et Carlier, 1996
	Forêt tropicale, brouillard	8,1-69,5	Sanhueza et coll., 1992
	Rural et côtier (US), nuage	(5,6)-(45)	Chebby et Carlier, 1996
	Urbain, nuage	(20)-(60)	Chebby et Carlier, 1996
$\text{HCOOH}$	Pollué (vallée du Pô), brouillard	9,5-165,5	Winiwarter et coll., 1988
Acide formique	Pollué (San Joaquin), brouillard	6,1-270,2	Collett, Jr. et coll., 1999
	Rural (US), nuage	22-24	Collett, Jr. et coll., 1990
	Rural (US), nuage	4-25	Keene et coll., 1995
	Rural (US), pluie	3,1-14,2	Keene et coll., 1995

Tableau 1-6. Mesures des concentrations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique, suite.

Composé	Type d'hydrométéores et site	Eventail des mesures en $\mu\text{M}$	Références
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Rural, pluie	0,1-25	Chebby et Carlier, 1996
Acide acétique	Forêt tropicale, pluie	1-22,3	Chebby et Carlier, 1996
	Eloigné (océan), pluie	0-2	Chebby et Carlier, 1996
	Forêt tropicale, brouillard	4,3-15,3	Sanhueza et coll., 1992
	Rural et côtier (US), nuage	(4,1)-(10,5)	Chebby et Carlier, 1996
	Urbain, nuage	(10)-(30)	Chebby et Carlier, 1996
	Pollué (vallée du Pô), brouillard	12,5-91,5	Winiwarter et coll., 1988
	Pollué (San Joaquin), brouillard	10,3-457,5	Collett, Jr. et coll., 1999
	Rural (US), nuage	6-9	Collett, Jr. et coll., 1990
	Rural (US), nuage	2-12	Keene et coll., 1995
	Rural (US), nuage	2,8-7,4	Keene et coll., 1995
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Pollué (San Joaquin), brouillard	<2-22	Collett, Jr. et coll., 1999
Acide propanique			
$\text{CH}_3\text{C(O)COOH}$	Pollué (San Joaquin), brouillard	<0,8-6,6	Collett, Jr. et coll., 1999
Acide pyruvique	Rural (US), nuage	1-5	Collett, Jr. et coll., 1990
$(\text{COOH})_2$	Pollué (San Joaquin), brouillard	<5,4-32,9	Collett, Jr. et coll., 1999
Acide oxalique	Rural, pluie	0,3-11	Chebby, 1994
HCHO formaldéhyde	Rural côtier (US), pluie	<0,001-13	Kieber et coll., 1999
	Rural (US), pluie	(7,33)	Snider et coll., 1985
	Eloigné (océan), pluie	0,69-4,17	Lescoat, 1989
	Rural (US), nuage	8-14	Collett, Jr. et coll., 1990
	Rural (5 sites, US), nuage	0,8-228	Munger et coll., 1995
	Urbain (US), nuage	6-43	Richards, 1995
	Pollué (San Joaquin), brouillard	53-710	Jacob et coll., 1984
	Pollué (San Joaquin), brouillard	2,3-410,2	Collett, Jr. et coll., 1999



Tableau 1-6. Mesures des concentrations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique, suite.

Composé	Type d'hydrométéores et site	Eventail des mesures en $\mu\text{M}$	Références
$\text{CH}_3\text{CHO}$ acétaldéhyde	Rural (US), pluie	(1,5)	Snider et coll., 1985
	Rural (US), nuage	0,2-2,8	Collett, Jr. et coll., 1990
	Urbain (US), nuage	0,7-30	Richards, 1995
$\text{CHOCHO}$ glyxoal	Rural (US), nuage	5-13	Collett, Jr et coll., 1990
	Rural (3 sites, US), nuage	<0,15-276	Munger et coll., 1995
$\text{CH}_3\text{C(O)CHO}$ Méthyle-glyxoal	Rural (US), nuage	0,9-2,5	Collett, Jr et coll., 1990
	Rural (3 sites, US), nuage	<0,3-128	Munger et coll., 1995
benzaldéhyde	Rural (US), nuage	0-0,8	Collett, Jr et coll., 1990
HMSA	Eloigné (océan), pluie	<0,07-0,34	Lescoat, 1989
$\text{CH}_3\text{OH}$ méthanol	Rural (US), pluie	(0,7)	Snider et coll., 1985
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Ethanol	Rural (US), pluie	(0,1)	Snider et coll., 1985

En conclusion, ces mesures soulignent l'importance des COVs oxygénés par rapport à la réactivité de la phase aqueuse atmosphérique et indiquent également qu'un certain nombre de ces COVs oxygénés n'ont pas encore été identifiés par les mesures de terrain.

#### 1.3.4.2. Mécanisme général de l'oxydation des COVs en phase aqueuse

Les radicaux dissous Rad ( $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$ ) attaquent les composés organiques de façon similaire à  $\text{OH}$  et  $\text{NO}_3$  dans la phase gazeuse par arrachement d'un atome d'hydrogène suivie par l'addition rapide d'oxygène dissout (Monod, 1997) :



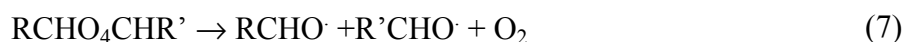
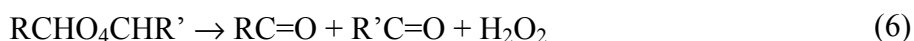
HRad représente  $\text{H}_2\text{O}$  pour l'attaque par  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3^- + \text{H}^+$  pour l'attaque par le radical nitrate,  $\text{HSO}_4^-$  pour l'attaque par le radical sulfate,  $2\text{Cl}^- + \text{H}^+$  pour l'attaque par le radical  $\text{Cl}_2^-$  et  $2\text{Br}^- + \text{H}^+$  pour l'attaque par  $\text{Br}_2^-$ .

La réactivité des radicaux peroxy est par contre différente dans la phase aqueuse par rapport à la phase gazeuse. Du fait de la faible solubilité du monoxyde d'azote, la réaction des  $\text{RO}_2$  avec ce composé en phase aqueuse est négligeable (Graedel et Weschler, 1981). Par contre, la réaction avec  $\text{HO}_2$  (ou sa base conjuguée) qui est soluble et est produit dans la phase aqueuse peut avoir lieu et conduire à la formation d'un hydroperoxyde organique (Stemmler et von Gunten, 2000a) :



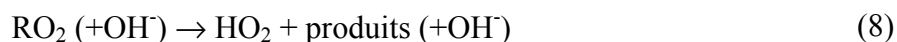
Cette voie a été mise en évidence expérimentalement récemment par Stemmler et von Gunten (2000a) qui identifient des hydroperoxydes organiques comme produit de l'oxydation par OH du 2-butoxyéthanol en phase aqueuse qui proviennent en grande partie de cette voie réactionnelle. Cependant, ils concluent que cette voie est minoritaire par rapport aux autres voies réactionnelles des radicaux peroxydes. Cette réaction pourrait peut-être expliquer une partie des nombreux hydroperoxydes organiques mesurés dans l'eau nuageuse ou l'eau de pluie (voir Tableau 1-6).

Les radicaux peroxydes peuvent également réagir avec eux-mêmes par self réaction ou avec un autre radical peroxydes de façon similaire à ce qui se passe en phase gazeuse en formant un tetroxyde intermédiaire qui peut se décomposer suivant trois voies (von Sonntag et Schuchmann, 1997) :



Selon la voie de décomposition du tetroxyde, les produits formés sont des composés carbonylés (voie 5 et 6), des composés avec une fonction alcool (voie 5), du peroxyde d'hydrogène (voie 6) et des radicaux alcoxy. Ces radicaux alcoxy peuvent conduire par décomposition à la formation d'un composé carbonylé et d'un radical alkyle ou par réarrangement à un radical centré sur un atome de carbone avec une fonction alcool (von Sonntag et Schuchmann, 1997). Le devenir de ce radical est incertain.

Il existe également dans la phase aqueuse, une voie de décomposition de ces radicaux avec formation d'un radical HO<sub>2</sub> qui peut être catalysé en milieu basique (Neta et coll., 1990) :



Cette voie de décomposition est reconnue comme étant la plus rapide, cinétiquement, l'étape limitante de ce mécanisme est donc vraisemblablement l'attaque par le radical OH, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> ou Br<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Récemment, Stemmler et Gunten (2000a) ont étudié le mécanisme d'oxydation du 2-butoxyéthanol par le radical OH. La Figure 1-8 détaille ce mécanisme réactionnel. On retrouve toutes les voies réactionnelles indiquées précédemment à l'exception de la voie 8, l'attaque par OH s'effectuant par arrachement d'un atome d'hydrogène suivie par l'addition rapide d'oxygène dissout. Seul les radicaux 2-hydroxyperoxydes (1 sur la Figure 1-8) conduisent à la formation de HO<sub>2</sub> par décomposition. Les autres radicaux peroxydes formés réagissent principalement par self réaction ou avec un des autres radicaux peroxydes pour former des composés carbonylés. Cet exemple pour un composé organique complexe illustre bien la complexité des mécanismes réactionnels d'oxydation des COVs oxygénés dans la phase aqueuse.

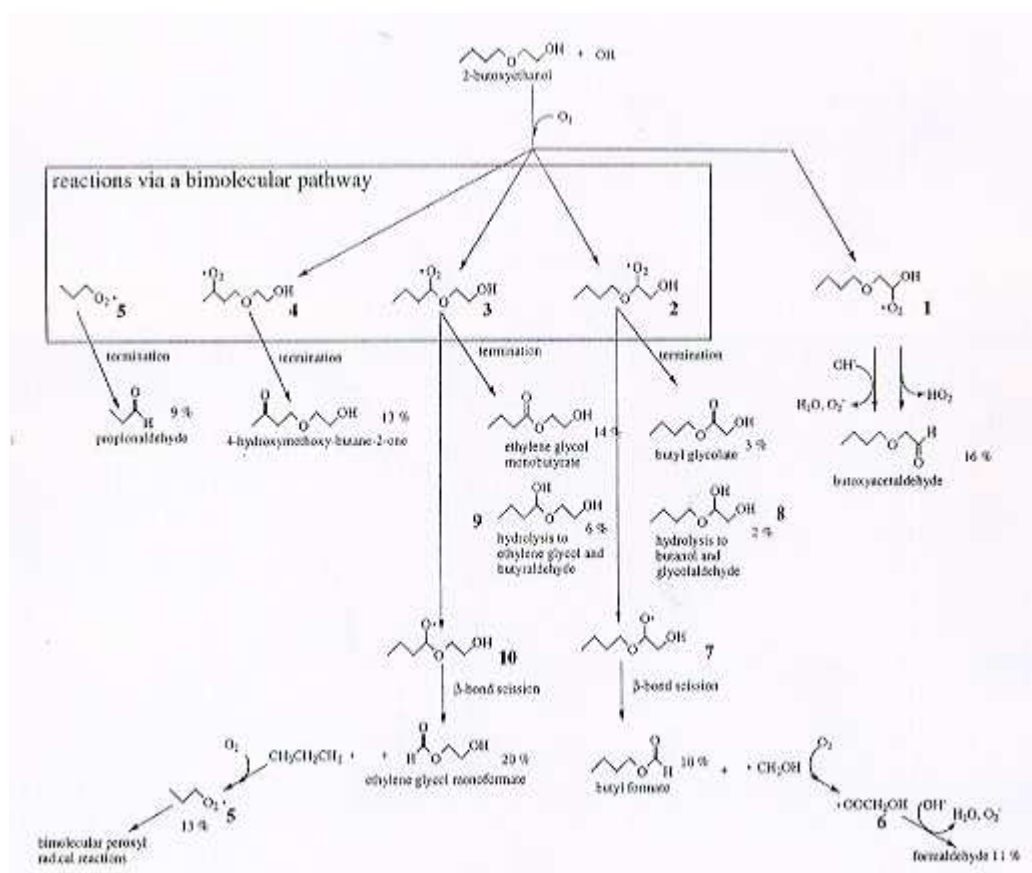


Figure 1-8. Mécanisme d'oxydation par le radical OH du 2-butoxyéthanol en phase aqueuse, d'après Stemmler et von Gunten, 2000a.

#### 1.3.4.3. Valeurs des constantes des réactions d'oxydation des COVs oxygénés en phase aqueuse

Les Tableaux 1-7 à 1-11 résument l'état de la connaissance pour les valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à un et deux atomes de carbones avec les principaux radicaux présents dans la phase aqueuse atmosphériques respectivement OH, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sub>2</sub><sup>-</sup> ainsi que les énergies d'activation correspondantes quand elles sont connues. La liste des COVs oxygénés indiquée n'est pas exhaustive, l'acide glyoxylique (CHOCOOH) par exemple n'apparaît pas car sa réactivité en phase aqueuse est pour l'instant inconnue bien qu'il ait été mesuré dans la phase aqueuse atmosphérique (Andreae et coll., 1990).

Pour les hydroperoxydes organiques, quel que soit leur nombre d'atomes de carbone, leur oxydation par les radicaux en phase aqueuse est pour l'instant inconnue : on ignore les valeurs des constantes d'oxydation et les énergies d'activation correspondantes ou encore le mécanisme réactionnel associé.

Pour les espèces en C1, exceptés les hydroperoxydes organiques, les constantes d'oxydation par les radicaux aqueux atmosphériques sont quasiment toutes identifiées. Par contre, pour les espèces en C2, de nombreuses valeurs manquent.

Tableau 1-7. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical OH et énergies d'activation correspondantes.

Composé	k (M.s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> /R (°K)	Références
CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	7,8.10 <sup>8</sup>	1000	Chin et Wine, 1994
CH <sub>3</sub> CHO	3,6.10 <sup>9</sup>	?	Schuchmann et Von Sonntag, 1988
CH <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub>	1,2.10 <sup>9</sup>	?	Schuchmann et Von Sonntag, 1988
HCOHCO et HCOHC(OH) <sub>2</sub> et HC(OH) <sub>2</sub> HC(OH) <sub>2</sub>	6,6.10 <sup>7</sup>	?	Buxton et coll., 1988
HMSA	3.10 <sup>8</sup>	?	Buxton, 1994
HCOOH	1.10 <sup>8</sup>	1000	Chin et Wine, 1994
HCOO <sup>-</sup>	3,4.10 <sup>9</sup>	1200	Chin et Wine, 1994
CH <sub>3</sub> COOH	1,6.10 <sup>7</sup>	1300	Chin et Wine, 1994
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	7.10 <sup>7</sup>	1800	Chin et Wine, 1994
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,7.10 <sup>7</sup>	?	Buxton et coll., 1999
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,7.10 <sup>6</sup>	?	Buxton et coll., 1999
CH <sub>3</sub> OH	1.10 <sup>9</sup>	600	Elliot et McCracken, 1989
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1,9.10 <sup>9</sup>	?	Buxton et coll., 1988
ROOH	?	?	

La comparaison des différentes valeurs des constantes d'oxydation par chaque radical montre une réactivité augmentant dans le sens Br<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub> ≈ SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OH (Zellner et coll., 1996). Nous n'avons pas indiqué les constantes des réactions d'oxydation avec le radical CO<sub>3</sub><sup>-</sup> car sa réactivité est très faible et quasiment négligeable dans la phase aqueuse atmosphérique (Zellner et coll., 1996 ; Herrmann et coll., 2000). Pour le radical Br<sub>2</sub><sup>-</sup>, très peu de constantes de réactions sont connues pour son attaque des COVs oxygénés.

Comme discuté précédemment, les produits de ces réactions sont les radicaux peroxy correspondants. Pour les différents aldéhydes, les produits de réactions principaux sont des acides carboxyliques : l'acide formique pour le formaldéhyde, l'acide acétique pour l'acétaldéhyde, l'acide glyoxylique pour le glyoxal aqueux et hydratée une fois et l'acide oxalique pour le glyoxal hydratée deux fois (Chebbi et Carlier, 1996).

Pour HMSA, son oxydation suivie de l'addition d'une molécule d'oxygène dissout conduit à pH 4, à la formation du radical OOC(OH)SO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui peut conduire par décomposition à la formation d'un radical OHCSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et d'un radical HO<sub>2</sub> ou probablement à la formation d'un radical sulfate et à une molécule d'acide formique. A pH 7, l'addition d'une molécule d'oxygène dissout conduit directement à la formation de l'ion superoxyde et du radical OHCSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Buxton et coll., 1996b). Le devenir du radical OHCSO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'est pas connu.

Tableau 1-8. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical NO<sub>3</sub> et énergies d'activation correspondantes.

Composé	k (M.s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> /R (°K)	Références
CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.10 <sup>6</sup>	4500	Exner et coll., 1993
CH <sub>3</sub> CHO		?	
CH <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub>	1,9.10 <sup>6</sup>	?	Zellner et coll., 1996
HCOHCO et HCOHC(OH) <sub>2</sub> et HC(OH) <sub>2</sub> HC(OH) <sub>2</sub>	1,1.10 <sup>6</sup>	3400	Herrmann et coll., 1999c
HMSA	4,2.10 <sup>6</sup>	?	Zellner et coll., 1996
HCOOH	3,8.10 <sup>5</sup>	3400	Exner et coll., 1994
HCOO <sup>-</sup>	5,1.10 <sup>7</sup>	2200	Exner et coll., 1994
CH <sub>3</sub> COOH	1,4.10 <sup>4</sup>	3800	Exner et coll., 1994
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,9.10 <sup>6</sup>	3800	Exner et coll., 1994
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> et C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> à pH=4	1,7.10 <sup>8</sup>	?	Zellner et coll., 1996
CH <sub>3</sub> OH	5,4.10 <sup>5</sup>	4300	Herrmann et Zellner, 1998
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	2,2.10 <sup>6</sup>	3300	Zellner et coll., 1996
ROOH	?	?	

Pour les acides mono carboxyliques, le mécanisme réactionnel est différent pour l'acide formique et acétique. Pour l'acide formique, son oxydation procède de la même façon pour la forme acide et basique en produisant le radical COOH qui est un acide quasiment fort présent sous sa forme dissociée COO<sup>-</sup> au pH de la phase aqueuse atmosphérique (McElroy et coll., 1991). Le radical COO<sup>-</sup> réagit majoritairement avec l'oxygène dissout par transfert d'électron pour former du dioxyde de carbone et l'ion superoxyde avec une constante de réaction de 2.10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Il peut également réagir sur lui-même pour produire un ion oxalate avec une constante de réaction de 5.10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (McElroy et coll., 1991). L'oxydation de l'acide acétique conduit à la formation d'un radical CH<sub>2</sub>COOH qui est un acide faible de pKa probablement inférieur à 3,4 et est donc majoritairement sous sa forme dissociée dans la phase aqueuse atmosphérique (Monod, 1997). Le radical dissocié réagit alors rapidement avec l'oxygène dissout avec une constante d'addition de 2,2.10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour former un radical peroxy qui est supposé réagir avec lui-même par self réaction avec des produits de réactions inconnus mais sans formation significative de radical HO<sub>2</sub> (Monod, 1997). Pour l'acide oxalique, son oxydation que ce soit de sa première forme dissociée (pKa de 1,23) ou de celle dissociée deux fois (pKa de 4,19), son produit d'oxydation est le radical C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> dont la réactivité est inconnue (Buxton et coll., 1999).

Tableau 1-9. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical  $\text{SO}_4^-$  et énergies d'activation correspondantes.

Composé	K ( $\text{M.s}^{-1}$ )	$E_a/R$ ( $^{\circ}\text{K}$ )	Références
$\text{CH}_2(\text{OH})_2$	$1,4.10^7$	1300	Buxton et coll., 1990
$\text{CH}_3\text{CHO}$	?	?	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$	?	?	
Glyoxal	?	?	
HMSA	$2,8.10^6$	?	Buxton, 1994
$\text{HCOOH}$	$2,5.10^6$	?	Herrmann et coll., 1999a
$\text{HCOO}^-$	$2,1.10^7$	?	Herrmann et coll., 1999a
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$2.10^5$	?	Herrmann et coll., 1999a
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$2,8.10^7$	1200	Herrmann et coll., 1999a
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$3,4.10^5$	?	Buxton et coll., 1999
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.10^6$	?	Buxton et coll., 1999
$\text{CH}_3\text{OH}$	$9.10^6$	2200	Clifton et Huie, 1989
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$4,1.10^7$	1800	Clifton et Huie, 1989
$\text{ROOH}$	?	?	

Pour les alcools, leur oxydation entraîne la formation d'un radical hydroxyperoxy  $\text{R}(\text{OH})\text{OO}\cdot$  ; le radical  $\text{OOCH}_2\text{OH}$  pour le méthanol et le radical  $\text{OOCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  pour l'éthanol (Monod, 1997 ; Monod et coll., 2000). Ces deux radicaux vont alors soit se décomposer (avec catalyse basique possible) pour former du formaldéhyde dans le cas du méthanol ou de l'acétaldéhyde dans le cas de l'éthanol et un radical  $\text{HO}_2$ , soit réagir avec lui-même pour former deux molécules d'acide formique dans le cas du méthanol ou deux molécules d'acide acétique dans le cas de l'éthanol et probablement une molécule de peroxyde d'hydrogène (Monod, 1997 ; Monod et coll., 2000). A priori, il semble que la voie d'addition de ces hydroxyperoxyes avec un radical  $\text{HO}_2$  ou sa base conjuguée soit négligeable dans les conditions atmosphériques (Monod, 1997 ; Monod et coll., 2000). Cette voie ne pourrait donc pas expliquer les concentrations HMHP et de 1-HEHP mesurées dans les hydrométéores (voir Tableau 1-6).

Tableau 1-10. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical  $\text{Cl}_2^-$  et énergies d'activation correspondantes.

Composé	$k \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$	$E_a/R \text{ (}^\circ\text{K)}$	Références
$\text{CH}_2(\text{OH})_2$	$3,1.10^4$	4400	Jacobi et coll., 1999
$\text{CH}_3\text{CHO}$	?	?	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$	$4.10^4$	?	Jacobi, 1996
$\text{HCOHCO}$ et $\text{HCOHC}(\text{OH})_2$ et $\text{HC}(\text{OH})_2\text{HC}(\text{OH})_2$	$6,1.10^4$	3200	Herrmann et coll., 1999c
HMSA	$5.10^5$	?	Jacobi et coll., 1996
$\text{HCOOH}$	$5,5.10^3$	4500	Jacobi et coll., 1999
$\text{HCOO}^-$	$1,3.10^6$	?	Jacobi et coll., 1996
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,9.10^3$	4800	Jacobi et coll., 1996
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$2,6.10^5$	4800	Jacobi et coll., 1996
Acide oxalique	?	?	
$\text{CH}_3\text{OH}$	$5.10^4$	5500	Jacobi et coll., 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$1,2.10^5$	?	Zellner et coll., 1996
$\text{ROOH}$	?	?	

Finalement, la réactivité des composés organiques volatils oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique est encore très mal connue et même si plusieurs modèles numériques se sont attachés à déterminer le rôle de cette réactivité dans la chimie troposphérique, ces résultats restent à considérer avec prudence car les mécanismes réactionnels utilisés comportent de grandes incertitudes que ce soit par rapport aux espèces considérées comme réactives, aux produits des réactions ou aux valeurs des constantes de réactions et des énergies d'activation correspondantes.

Tableau 1-11. Valeurs des constantes de réactions des COVs oxygénés à 25°C avec le radical  $\text{Br}_2^-$  et énergies d'activation correspondantes.

Composé	k (M.s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> /R (°K)	Références
CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	?	?	
CH <sub>3</sub> CHO	?	?	
CH <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub>	?	?	
Glyoxal	?	?	
HMSA	?	?	
HCOOH	4.10 <sup>3</sup>	?	Reese et coll., 1999
HCOO <sup>-</sup>	4,9.10 <sup>3</sup>	?	Jacobi, 1996
CH <sub>3</sub> COOH	10	?	Reese et coll., 1999
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.10 <sup>2</sup>	?	Jacobi, 1996
Acide oxalique	?	?	
CH <sub>3</sub> OH	5,4.10 <sup>5</sup>	?	Herrmann et coll., 1999a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	3,8.10 <sup>3</sup>	?	Reese et coll., 1999
ROOH	?	?	

#### 1.3.4.4. Ozonolyse des alcènes en phase aqueuse

Les alcènes réagissent rapidement avec l'ozone en phase aqueuse avec un mécanisme réactionnel complexe passant par la production d'un diradical de Criegee de façon similaire au mécanisme d'ozonolyse en phase gazeuse qui conduit principalement à des acides carboxyliques, du peroxyde d'hydrogène et des hydroperoxydes organiques (Graedel et Weschler, 1981 ; Béchara et coll., 1991). Gäß et coll. (1995) ont étudié l'ozonolyse de l'éthène, du propène, de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène en milieu aqueux et en milieu très sec. Les résultats qu'ils obtiennent montrent de nettes différences entre les hydroperoxydes organiques obtenus en phase gazeuse et aqueuse. En phase aqueuse, le HMHP et le 1-HEHP sont les produits caractéristiques alors qu'en phase gazeuse, c'est le méthyle hydroperoxyde CH<sub>3</sub>OOH. Les mécanismes réactionnels exacts n'ont pas été élucidés mais Gäß et coll. (1995) supposent que ces différences proviennent d'une différence de comportement du diradical de Criegee. Les hydroperoxydes organiques HMHP et 1-HEHP mesurés dans la phase aqueuse atmosphérique (voir Tableau 1-6) pourraient provenir en partie de l'ozonolyse des alcènes en phase aqueuse ou à proximité des gouttes ou des aérosols humides.



#### *1.3.4.5. Rôle possible des COVs oxygénés présents dans la phase aqueuse atmosphérique*

Les diverses mesures existantes des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique montrent indubitablement que la réactivité de ces composés en phase aqueuse a un rôle à jouer dans la chimie troposphérique. Le premier rôle de la chimie aqueuse dans le nuage identifiée est la possible formation d'acide formique et probablement d'autres acides carboxyliques dans le nuage et dans la phase gazeuse par volatilisation de l'acide formique et des autres acides carboxyliques produit en phase aqueuse. Plusieurs campagnes de mesures ont mis en évidence l'importance des concentrations d'acides carboxyliques dans la phase aqueuse atmosphérique. Keene et Galloway (1983) rapportent à partir de l'analyse d'échantillons de pluie échantillonnés dans plusieurs régions du monde que l'acide formique et les autres acides carboxyliques peuvent contribuer jusqu'à plus de 60% à l'acidité totale des pluies. Andreae et coll. (1990) montrent pour des échantillons de pluie en Amazonie que les acides carboxyliques principalement l'acide formique et acétique sont les sources dominantes de l'acidité dans ces pluies. Collett, Jr. et coll. (1990) trouvent une contribution significative des acides carboxyliques, l'acide formique étant prédominant, à l'acidité de l'eau nuageuse échantillonnée en milieu propre en Californie. Laj et coll. (1997) analysent des mesures effectuées à Great Dun Fell en Angleterre en amont d'un relief, au sommet et en aval. Ces analyses montrent une production d'acide formique dans le nuage qui est volatilisé dans la phase gazeuse pour des faibles valeurs du pH des gouttes nuageuses. Par contre, ils ne trouvent pas d'évidence pour la production de l'acide acétique dans la phase aqueuse. Plusieurs études numériques se sont attachées à étudier la production possible des acides carboxyliques dans la phase aqueuse atmosphérique. Chameides (1984) trouve, par simulation numérique, une production significative d'acide formique dans les nuages marins stratiformes en milieu propre et propose que les nuages soient une source globale majeure d'acide formique dans la troposphère. Adewuyi et coll. (1984) qui examinent le rôle du formaldéhyde dans la chimie des nuages avec un modèle simple de chimie nuageuse montrent que la production d'acide formique par l'oxydation du formaldéhyde hydratée représente une source significative d'acide formique en phase gazeuse. Jacob (1986) met en évidence avec un modèle qui simule la chimie du méthane, du soufre, des  $\text{NO}_y$  et du chlore en présence de nuage pour un milieu propre une production rapide d'acide formique en phase aqueuse du à l'oxydation du formaldéhyde hydratée par OH. Il montre que cette production dépend du pH des gouttes de nuage à cause de sa nature acide et de son efficacité d'oxydation par OH plus importante pour l'ion formate. Pandis et Seinfeld (1989) utilisent un modèle chimique sans réactivité en phase gazeuse pour effectuer des analyses de sensibilité sur les différents paramètres susceptibles d'influencer la chimie aqueuse, ils montrent que quel que soit le pH, la production d'acide formique en phase gazeuse par volatilisation de l'acide formique généré en phase aqueuse augmente la concentration gazeuse de l'acide formique de façon significative. Par contre, Jacob et Wofsy (1988) qui simulent la chimie de la couche limite de la forêt amazonienne en présence de nuage avec un modèle à une dimension ne trouvent pas de contribution de la production aqueuse de l'acide formique dans la concentration de l'acide formique en phase gazeuse. Ils arrivent à la même conclusion pour la production d'acide acétique par l'oxydation dans le nuage de l'acétaldéhyde hydratée. Dans le cas d'un nuage pollué simulé avec un modèle de chimie multiphase à une dimension, Jacob et coll. (1989), en comparant les concentrations gazeuses d'acides formique et acétique avec les mesures de Munger et coll. (1989), ne trouvent pas de contribution significative de la production en phase aqueuse de ces acides dans la concentration gazeuse. Lelieveld et Crutzen (1991) examinent avec un modèle de photochimie multiphase l'impact des nuages sur la chimie troposphérique, par rapport au rôle du nuage dans la production d'acide formique, ils concluent que, en général, dans les régions où l'acide formique est en concentrations élevées en phase gazeuse,

le nuage est plutôt un puits qu'une source pour cette espèce pour la phase gazeuse. Cependant, tous ces modèles utilisent une constante surestimée d'un ordre de grandeur pour l'oxydation du formaldéhyde hydratée par OH. Monod et Carlier (1999) examinent l'effet direct de la chimie multiphase des COVs à un atome de carbone sur l'ozone troposphérique avec un modèle de chimie troposphérique multiphase qui ne considère pas la chimie des métaux de transition et du soufre. Le mécanisme d'oxydation des COVs qu'ils utilisent est explicite et prend en compte la dernière mesure de la constante de la réaction du formaldéhyde hydratée avec OH. Ils concluent que la phase aqueuse peut être une source importante d'acide formique en phase gazeuse dans le cas où la concentration initiale de l'acide formique gazeux est faible et où le pH des gouttes est faible. De plus, ils montrent que cette source d'acide formique dans la goutte ne provient pas que de l'oxydation du formaldéhyde hydratée mais aussi de l'oxydation du méthanol suivie de la self réaction du radical  $\text{OHCH}_2\text{O}_2$  (jusqu'à 30%). Par rapport à ce rôle du nuage comme source d'acide formique ou d'autres acides carboxyliques en phase gazeuse, les analyses des mesures sur le terrain et les résultats des modèles numériques ne permettent pas de trancher. De plus, les mécanismes réactionnels d'oxydation des composés carbonylés ne sont pas encore bien connus. Faust et coll. (1997) étudient la photolyse en phase aqueuse du bi-acétyl (issue de l'oxydation en phase gazeuse des hydrocarbures aromatiques) et montrent que cette réaction est un puits pour le bi-acétyl et est une source d'acides carboxyliques (et également de peroxydes organiques) pour les brouillards, les nuages et les aérosols humides. De telles voies réactionnelles ne sont pas encore considérées dans les modèles de chimie troposphérique multiphase. Par rapport aux connaissances actuelles, on peut tout de même supposer que le nuage peut former des quantités significatives d'acides carboxyliques par oxydation des composés carbonylés en général avec une forte influence des niveaux des concentrations gazeuses et du pH des gouttes de nuage ou de pluie.

La réactivité des COVs oxygénés dans la phase aqueuse est aussi susceptible d'interagir avec le cycle des  $\text{HO}_x$ . En effet, les oxydations des COVs oxygénés dans la phase aqueuse produisent en général un radical  $\text{HO}_2$ . L'oxydation par le radical OH représente donc une conversion de HO en  $\text{HO}_2$  et les oxydations par les autres radicaux représentent une source de radical  $\text{HO}_2$  et donc de  $\text{HO}_x$ . Cette production de  $\text{HO}_2$  peut entraîner une source significative de peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse atmosphérique par self réaction du radical  $\text{HO}_2$ . Cette production de peroxyde d'hydrogène due à l'oxydation des COVs oxygénés dans la phase aqueuse entraîne des interactions entre la chimie du soufre et la chimie organique en phase aqueuse. Quelques campagnes de mesures ont montré ces interactions entre la chimie des COVs et des  $\text{HO}_x$  dans la phase aqueuse. Laj et coll. (1997) trouvent dans les mesures effectuées au Great Dun Fell en Angleterre une corrélation positive entre la sursaturation de l'acide formique en phase aqueuse par rapport à l'équilibre de Henry au sommet du relief et la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le nuage mesurée sous le vent du relief à la base du nuage. Ils concluent que cette corrélation indique une production de peroxyde d'hydrogène dans le nuage entre les deux points de mesures qui est dû à la self réaction des radicaux  $\text{HO}_2$  produit en même temps que l'acide formique par l'oxydation du formaldéhyde dans le nuage. Kieber et coll. (1999) analysent des mesures effectuées dans de l'eau de pluie pour un milieu rural côtier aux Etats Unis. Ils trouvent une corrélation positive entre les concentrations de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène dans la pluie qui semble indiquer une production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  directement liée à la production de radicaux  $\text{HO}_2$  par l'oxydation du formaldéhyde hydratée. Deng et Zuo (1999) analysent des échantillons d'eau de pluie provenant de Miami en Floride. Leurs résultats et notamment la corrélation qu'ils obtiennent entre la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la pluie et la température des échantillons de pluie suggèrent que les processus photochimiques impliquant les COVs en phase aqueuse sont largement responsables des concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mesurées dans la pluie. Récemment, quelques études

de modélisation ont cherché à quantifier le rôle des COVs dans le cycle des  $\text{HO}_x$  en phase aqueuse. Lelieveld et Crutzen (1991) montrent avec un modèle chimique multiphase que la réaction du formaldéhyde hydraté avec OH peut être une source de  $\text{HO}_2$  dans la phase aqueuse atmosphérique. Möller et Mauersberger (1992b) calculent que la conversion de OH en  $\text{HO}_2$  ou sa base conjuguée dans les gouttes de nuage s'effectue pour environ 10% par l'oxydation des composés organiques (formaldéhyde hydraté, acide formique, méthanol) avec un modèle similaire à celui de Lelieveld et Crutzen (1991). Monod et Carlier (1999) montrent avec un modèle multiphase de chimie troposphérique incluant un mécanisme réactionnel explicite des COVs en C1 en phase aqueuse, que la production de peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse augmente la concentration totale de peroxyde d'hydrogène (aqueux et gazeux). Cette production est due à la self réaction du radical  $\text{HO}_2$  qui est produit principalement par le transfert de masse du  $\text{HO}_2$  gazeux dans la goutte et par l'oxydation des COVs oxygénés. Leriche et coll. (2000a) montrent pour des rayons de gouttes faibles une production en phase gazeuse du radical  $\text{HO}_2$  due à son dégazage qui s'explique par la production de ce radical via l'oxydation des COVs dans la goutte, cette production en phase aqueuse étant plus rapide que la production gazeuse. Une autre source possible de radicaux  $\text{HO}_2$  et donc de peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse atmosphérique est la présence de chromophores organiques qui se photolysent rapidement (Faust et Allen, 1992 ; Anastasio et coll., 1994 ; Arakaki et coll., 1995). Ces chromophores organiques n'ont pas été identifiés mais seraient notamment des composés carbonylés (Faust et Allen, 1992). Le rôle de ces chromophores organiques restent à quantifier, ils ne sont pour l'instant pas pris en compte dans les modèles de chimie troposphérique multiphase.

La chimie des COVs oxygénés en phase aqueuse peut interagir avec la chimie des métaux de transition via la formation de complexes organiques (Weschler et coll., 1986) mais aussi via les interactions des radicaux peroxydes et des hydroperoxydes organiques avec les métaux de transition (Stemmler et von Gunten, 2000b). Zuo et Hoigné (1992) qui irradiant des échantillons d'aérosols marins concluent que la consommation de l'acide oxalique par le cycle photochimie des composés Fe(III)/Fe(II)-oxalo est un puits majeur de l'acide oxalique dans l'atmosphère. Grgic et coll. (1998 ; 1999) montrent que la formation de complexes entre le Fe(III) et l'oxalate et dans une moindre mesure le formate et l'acétate a un rôle d'inhibition de la catalyse de l'oxydation du S(IV) par le fer. Récemment Stemmler et von Gunten (2000b) examinent l'oxydation par OH du 2-butoxyéthanol utilisé comme espèce modèle en présence de fer et/ou de cuivre en phase aqueuse afin d'étudier les interactions entre les radicaux peroxydes et les métaux de transition. Ils montrent que la présence des métaux de transition peut induire une catalyse efficace des réactions entre les radicaux peroxydes et le radical  $\text{HO}_2$  ou sa base conjuguée entraînant une production d'hydroperoxydes organiques. Cette production d'hydroperoxydes organiques est alors fortement dépendante du pH de la solution, de la concentration du radical  $\text{HO}_2$ , Fe(II) et du Cu(I) qui est un catalyseur plus efficace pour ces réactions que le Fe(II). Ils montrent aussi que la complexation des métaux de transition avec l'oxalate a tendance à réduire cette production d'hydroperoxydes organiques par ce mécanisme. Cette étude récente est la seule qui examine les interactions entre les métaux de transition et les radicaux peroxydes : ce qui explique que, pour l'instant, les interactions entre les COVs oxygénés en phase aqueuse et les métaux de transition restent mal connues et ne sont pas prises en compte dans les modèles.

Le rôle des hydroperoxydes organiques dans la phase aqueuse atmosphérique est pour l'instant mal cerné puisqu'on a vu que leur mécanisme d'oxydation dans la phase aqueuse n'ont pas été élucidés. Seule leur réactivité vis-à-vis du S(IV) a été étudié comme discuté précédemment. Il semble que la voie de production de ces composés par addition du radical  $\text{HO}_2$  sur les radicaux peroxydes correspondant de façon similaire à la phase gazeuse est négligeable (Monod, 1997 ; Monod et coll., 2000). L'ozonolyse des alcènes dans la phase

aqueuse atmosphérique ou à proximité des gouttes ou des aérosols humides pourrait peut-être expliquer les concentrations aqueuses mesurées pour le HMHP et le 1-HEHP.

Les interactions entre le S(IV) et les composés carbonylés qui conduisent à la formation d'hydroxyalkylsulfonate ont déjà été discutées précédemment par rapport à leur rôle sur l'inhibition de la conversion du S(IV) en S(VI).

Un certain nombre de composés organiques oxygénés présents dans la phase aqueuse atmosphérique sont susceptibles de provenir de la fraction soluble des aérosols. Saxena et Hildermann (1996) examinent de façon théorique les composés organiques susceptibles de contribuer à la fraction soluble des aérosols en examinant la pression de vapeur des composés organiques présents dans les aérosols et leurs constantes de Henry. Ces composés sont tous les acides dicarboxyliques, le glyxoal, les polyols et les cétones avec une fonction acide carboxylique.

La chimie des COVs en phase aqueuse peut contribuer à la formation d'aérosols organiques secondaires (Blando et coll., 2000). Les précurseurs possibles sont les aldéhydes, les cétones, les alcools, les acides mono carboxyliques et les hydroperoxydes organiques. Les produits qui peuvent former des particules organiques secondaires sont les acides dicarboxyliques, le glyxoal, les esters, les composés organiques soufrés, les polyols, les amines et les acides amines.

En conclusion, le rôle des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique reste encore mal connu et nécessite de nouvelles études de réactivité en laboratoire mais également des campagnes de mesures plus complètes et des modélisations numériques incluant des mécanismes réactionnels plus détaillés.

### 1.3.5. Chimie des halogènes

La chimie des halogènes dans la phase aqueuse troposphérique est essentiellement importante dans la couche limite marine. Etant donné que notre étude s'intéresse uniquement à l'atmosphère continentale, nous allons décrire cette chimie de façon succincte.

La chimie du brome dans la phase aqueuse atmosphérique peut entraîner une perte catalytique d'ozone dans la phase gazeuse du à la volatilisation de Br<sub>2</sub> produit par les aérosols marins (Jacob, 2000) dans la couche limite marine. Le mécanisme réactionnel de ce cycle est incertain, les espèces impliquées sont les radicaux BrO<sub>x</sub>. Différents mécanismes de formation de ces radicaux ont été proposés impliquant dans la phase aqueuse les radicaux HO<sub>x</sub>, l'ion chlorure et l'ion peroxomonosulfate (Jacob, 2000). Sander et Crutzen (1996) proposent deux mécanismes de conversion de l'ion bromure en composés actifs du brome avec un modèle de la couche limite marine. Le premier a lieu la nuit pour des conditions de NO<sub>x</sub> élevés : le radical nitrate lessivé réagit avec l'ion bromure pour donner un atome de brome qui se volatilise et détruit directement l'ozone. Le deuxième a lieu le jour et est un cycle catalytique impliquant le radical HOBr et conduisant à la formation de Br<sub>2</sub>. Br<sub>2</sub> est peu soluble et se volatilise pour être dissocié par photolyse en atomes de brome qui détruisent l'ozone. La chimie du brome en phase aqueuse est également un précurseur de la formation du radical Br<sub>2</sub><sup>-</sup> qui participe à l'oxydation des COVs oxygénés (Herrmann et coll., 2000 ; voir Tableau 10). Le mécanisme de formation des radicaux Br<sub>2</sub><sup>-</sup> est le suivant (Herrmann et coll., 2000) :



Plusieurs campagnes de mesures ont mis en évidence une concentration élevée d'atome de chlore dans la couche limite marine (Keene et coll. 1990 ; 1998). Ces atomes de chlore

sont susceptibles de détruire l'ozone tout comme les atomes de brome cependant leur efficacité est amoindrie par leur réactivité vis-à-vis du méthane (Jacob, 2000). Keene et coll. (1990) suggèrent que les atomes de chlore pourraient provenir de la volatilisation de  $\text{Cl}_2$  qui se photolyse rapidement, Le  $\text{Cl}_2$  étant produit par la self réaction du radical  $\text{Cl}_2^-$ . Cependant, les simulations de la chimie de la couche limite par Chameides et Stelson (1992) montrent que ce mécanisme est négligeable sous des conditions atmosphériques. Finalement, le mécanisme de génération de ces atomes de chlore par les aérosols marins est pour l'instant inconnu. Tout comme le brome, la chimie du chlore dans la phase aqueuse est un précurseur de radicaux  $\text{Cl}_2^-$  qui participent à l'oxydation des COVs oxygénés. Le mécanisme de formation de ces radicaux est identique à celui des radicaux  $\text{Br}_2^-$ . Le radical  $\text{Cl}_2^-$  ayant un plus grand potentiel redox que le radical  $\text{Br}_2^-$  (Huie et Neta, 1987), il est plus réactif et peut jouer un rôle non négligeable dans l'oxydation des COVs oxygénés dans la phase aqueuse atmosphérique (Herrmann et coll., 2000).

#### 1.4. Conclusion

La section précédente avait pour objectif de décrire de façon exhaustive mais résumée les différents processus physico-chimiques en phase hétérogène et de replacer notre travail dans un cadre plus général. Les paramètres les plus critiques car encore incertains sont essentiellement la prise en compte des coefficients d'activité dans les solutions non idéales, les données des coefficients d'accommodation mais également les dépendances en température des constantes de Henry en ce qui concerne les processus d'échanges entre les phase gaz et liquide. Pour la réactivité chimique dans la phase aqueuse troposphérique, les paramètres les plus incertains sont la réactivité des COVs oxygénés et des halogènes dans la phase aqueuse et le rôle des chromophores organiques et des complexes formés par les métaux de transition et les COVs oxygénés dans la chimie du soufre et des HOx. Devant les incertitudes qui subsistent à la documentation de la cinétique des espèces organiques à plus d'un atome de carbone et que nous avons évoquées précédemment, nous limiterons nos études chimiques à la prise en compte seulement des espèces à un atome de carbone. En première étape à un travail de développement plus complet de la chimie multiphase, nous négligerons également un certain nombre d'espèces comme les métaux, les halogénés et ne considérerons que des hydrométéores à maturité sans prendre en compte le lessivage des gaz par les aérosols humides.

Cette première partie se limite à une description des processus multiphases par rapport à un milieu nuageux statique ou assimilé à une particule idéalisée unique. Cependant, la chimie multiphase troposphérique nécessite la prise en compte de l'évolution du milieu nuageux (formation, cycle de vie et dissipation ou évaporation du nuage, évolution du spectre dimensionnel des particules). Ces aspects sont abordés maintenant.

## **2. Connaissances structurales**

Plusieurs campagnes de mesures ont mis en évidence la forte dépendance de la composition chimique des nuages à la taille des particules qui les composent (Schell et coll., 1997a ; Fuzzi et coll., 1998 ; Bower et coll., 2000, etc.). Il est donc nécessaire de représenter les processus qui vont déterminer les propriétés chimiques des particules en fonction de leur taille. Pour représenter la chimie multiphase troposphérique, des connaissances structurales de ces particules sont nécessaires : la composition et la distribution dimensionnelle des aérosols humides et des noyaux de condensation nuageuse, précurseurs des gouttelettes nuageuses et la représentation des processus microphysiques qui incluent d'une part la nucléation, la condensation, l'évaporation et la sédimentation et d'autres part les processus de collision/coalescence qui convertissent les petites gouttes en grosses gouttes. Après avoir

rappelé quelques généralités sur les aérosols et les nuages, nous allons détailler chacun des processus microphysiques influençant la composition chimique des gouttes. Nous allons ensuite mettre en évidence par les campagnes de mesures la dépendance de la composition chimique des gouttes à leur taille. Finalement, nous présenterons les différents modèles de chimie multiphase prenant en compte tout ou partie de ces processus microphysiques, les conclusions de ces études de modélisation sur la composition chimique des nuages et l'influence de tel ou tel processus microphysiques sur la chimie multiphase.

## 2.1. Connaissances générales sur les aérosols et les nuages

### 2.1.1. Les différents types d'aérosols : composition et distribution en taille

La concentration des aérosols dans l'atmosphère varie beaucoup d'un milieu à l'autre. Le Tableau 1-12 indique la concentration en masse, en nombres de particules et le rayon moyen des aérosols pour différents milieux environnementaux (Warneck, 2000). La concentration en nombre des aérosols est beaucoup plus importante en milieu continental qu'en milieu marin tout comme la concentration en masse dans une moindre mesure. Ceci implique une grande proportion d'aérosols de rayon très petit en milieu continental comme confirmé par les valeurs du rayon moyen des aérosols du Tableau 1-12.

Tableau 1-12. Concentration typique en masse et en nombre pour différents milieux troposphériques près du sol et valeur du rayon moyen correspondant. D'après Warneck (2000).

Milieu	Concentration en masse ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Concentration en nombre (particules/ $\text{m}^3$ )	Rayon moyen ( $\mu\text{m}$ )
Urbain	~100	$10^5$ - $10^6$	0,03
Continental rural	30-50	$1,5 \cdot 10^4$	0,07
Maritime de fond	~10	300-600	0,16

La composition des aérosols va dépendre de leur mode de formation. Les aérosols peuvent avoir une origine naturelle (poussière terrestre, sels marins, éruption volcanique, particules végétales) ou anthropogénique qui peut être soit primaire quand ils sont directement produits par combustion, soit secondaire quand ils sont produits à la suite de réactions chimiques impliquant principalement le dioxyde de soufre, l'ammoniaque, les oxydes d'azotes et le DMS (diméthyle sulfure) et divers hydrocarbures. La formation des aérosols secondaires par conversion gaz particules peut s'effectuer par différentes voies. La première concerne la nucléation homogène de nouvelles particules dans des vapeurs sursaturées. Ce processus s'exerce dans les exhalations des plantes, des produits de combustion et dans les panaches volcaniques. Les substances typiquement impliquées dans ce mécanisme sont la suie, les goudrons, les résines, les huiles, l'acide sulfurique, les sulfates, les carbonates et d'autres. La plupart de ces substances ont des origines anthropogéniques. La seconde voie de formation des aérosols par conversion gaz particules concerne la nucléation homogène par des réactions chimiques en phase gazeuse. Cette voie peut produire par exemple, des aérosols d'acide sulfurique ou d'acide nitrique en présence de vapeur d'eau, des aérosols de nitrate d'ammonium et de chlorure d'ammonium en présence d'ammoniaque. Une troisième voie de formation par conversion gaz particules est la nucléation hétérogène impliquant des aérosols

préexistants. L'étape qui contrôle ce taux de formation est une combinaison de trois mécanismes : la diffusion du gaz vers la surface des particules, les réactions chimiques à la surface impliquant le gaz adsorbé et la surface de l'aérosol et les réactions impliquant les espèces dissoutes. Les aérosols secondaires peuvent également être produits par conversion goutte particule. A la formation du nuage, les gouttes contiennent des aérosols sur lesquelles elles se sont formées, la partie soluble étant dissoute. Durant la vie du nuage, les gouttes peuvent lessiver des gaz et des aérosols et des réactions chimiques prennent place au sein des gouttes modifiant également leur composition. Quand la goutte de nuage ou de pluie évapore, les substances dissoutes peuvent éventuellement cristalliser pour former une masse solide piégeant les particules insolubles contenues dans la goutte. Ainsi, les aérosols après évaporation ont des caractéristiques physiques et chimiques différentes des aérosols avant formation du nuage.

En général, les aérosols sont constitués d'une partie soluble et d'une partie insoluble. Plusieurs processus peuvent expliquer cette composition mixte des aérosols : (1) la condensation ou l'adsorption de gaz sur la surface de l'aérosol ; (2) l'agrégation d'un aérosol avec un autre aérosol ; (3) le lessivage des gaz dans les gouttes nuageuses ou de pluie suivi de réactions chimiques avec d'autres substances dissoutes ou avec des particules insolubles, et l'évaporation ultérieure des gouttes ; (4) la coalescence d'une goutte avec une autre goutte contenant des composés dissous de nature différente, et l'évaporation ultérieure des gouttes ; (5) la condensation simultanée de vapeurs émises durant des processus de combustion (Pruppacher et Klett, 1997). Certaines particules émises directement dans l'atmosphère ont aussi des compositions mixtes comme les particules de sel marin, les matériaux organiques provenant des plantes ou encore les particules provenant du sol. Généralement, les aérosols à la surface de la terre sont composés typiquement d'environ 50% de composés inorganiques solubles, d'environ 30% de composés inorganiques insolubles et d'environ 20% de composés organiques (Pruppacher et Klett, 1997).

A cause de leur mode de génération différents, la distribution spectrale des aérosols est trimodale, comme le montre la Figure 1-9 (Whitby, 1978). Le premier mode est le mode des noyaux d'Aitken, ce sont les aérosols les plus nombreux, leur rayon varie d'environ 0,001 $\mu$ m à environ 0,1 $\mu$ m. Le deuxième mode est le mode d'accumulation avec des rayons allant d'environ 0,1 $\mu$ m à environ 1 $\mu$ m. Le troisième mode est le mode des grosses particules pour des rayons allant d'environ 1 $\mu$ m jusqu'à 50 $\mu$ m (Pruppacher et Klett, 1997).

Les noyaux d'Aitken ont pour source la combustion, la nucléation homogène par condensation de gaz, la nucléation hétérogène. Ces particules ont des temps de vie court dus aux collisions browniennes avec d'autres particules qui vont les faire passer dans le mode d'accumulation par agrégation. Elles peuvent également par diffusion brownienne être incorporées dans les gouttes de nuages. Les aérosols du mode d'accumulation ont pour source les noyaux d'Aitken, la nucléation hétérogène par condensation de gaz mais aussi l'évaporation des gouttes de nuages contenant des gaz absorbés, ils ont un temps de vie long de l'ordre d'un jour à une semaine en l'absence de nuage. Les noyaux de condensation nuageuse sont principalement des aérosols du mode d'accumulation, leur puits principal est le lessivage par dépôt humide. Leur composition et leur taille ont pu être modifiées par les réactions chimiques qui ont lieu dans les gouttes nuageuses. De plus, ces particules ont un faible mouvement brownien et ne sont donc pas capturées efficacement par les gouttes nuageuses et les gouttes de pluie. De même, leur agrégation n'est pas efficace. Les aérosols du mode des grosses particules ont une origine mécanique, ils ont un temps de vie court car ils sont éliminés rapidement de l'atmosphère par sédimentation du fait de leur taille. Ils peuvent servir également de noyaux de condensation nuageuse et peuvent donc être éliminés quand le nuage précipite. Ils sont principalement composés de sels marins, de particules désertiques ou

de déchets végétaux. Les échanges entre les deux autres modes et celui des grosses particules sont quasiment inexistant.

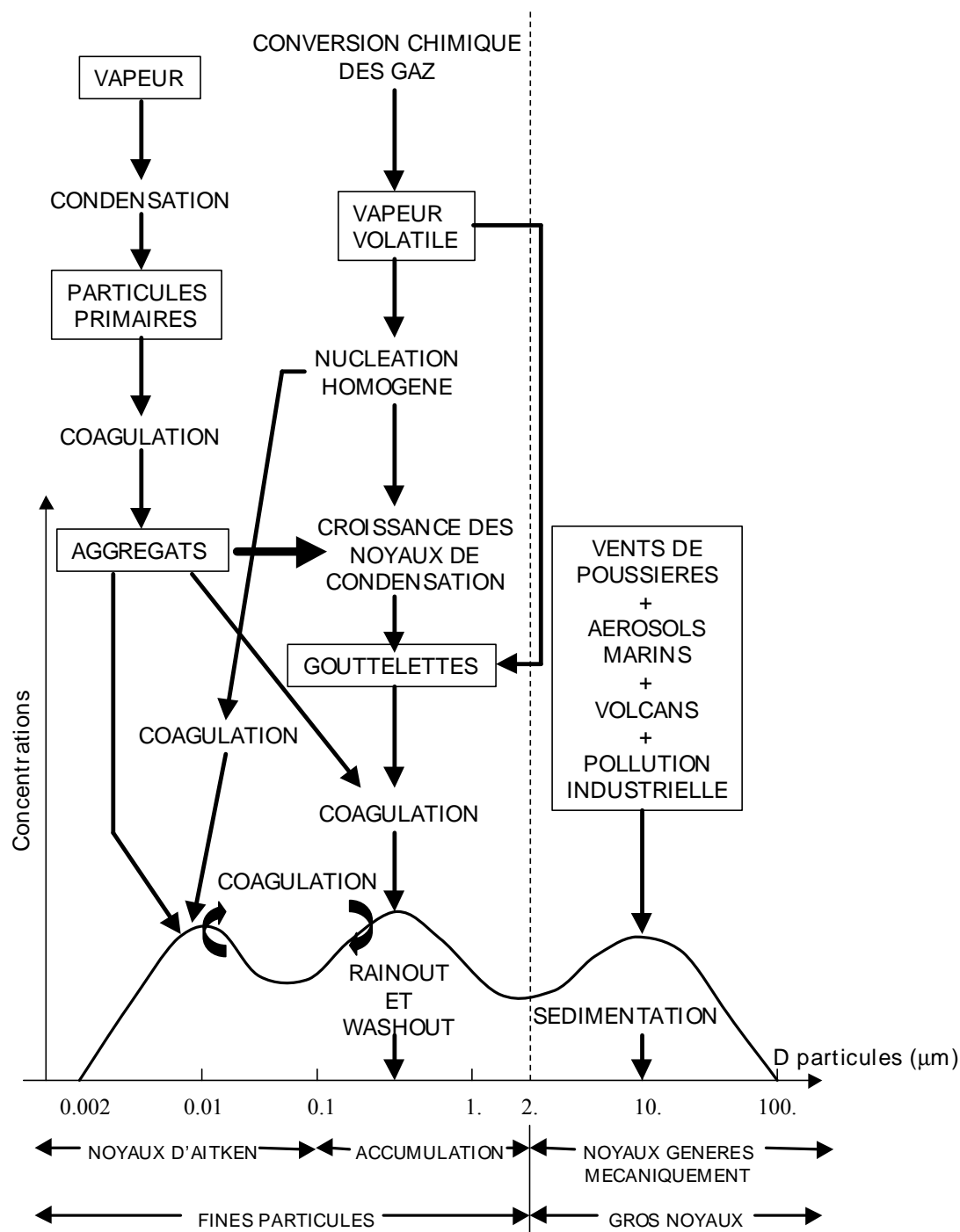


Figure 1-9. Distribution surfacique trimodale de l'aérosol atmosphérique et sources et puits principaux pour chaque mode. D'après Whitby (1978).

En présence d'humidité dans l'atmosphère, les aérosols restent secs jusqu'à ce que l'humidité atteigne une valeur critique à partir de laquelle l'aérosol va devenir humide, on dit alors que l'aérosol a atteint son point de déliquescence. Quand l'aérosol devient humide, sa fraction soluble est alors dissoute. La valeur de l'humidité relative nécessaire pour atteindre le point de déliquescence dépend de la composition de l'aérosol et de la valeur de la fraction



soluble. Par exemple, pour un aérosol formé de chlorure de sodium pur, son point de déliquescence à 25°C est de 75,7 % d'humidité relative. Une fois que l'aérosol est humide, il peut absorber les gaz traces solubles et des réactions chimiques aqueuses peuvent alors avoir lieu.

### 2.1.2. Les différents types de nuages

Tableau 1-13. Mesures des caractéristiques des différents types de nuages et de pluie : nombre de gouttes, étendue du domaine de rayon, rayon moyen, contenu en eau, extension verticale. D'après les données rassemblées par Warneck (2000), Liou (1992) et Lelieveld et Crutzen (1990).

Type de nuage ou de pluie	Nombre de gouttes (cm <sup>-3</sup> )	Etendue du domaine de rayon (µm)	Rayon moyen (µm)	Contenu en eau (g/m <sup>3</sup> )	Extension verticale (km)
Brouillard	2000	0,5-30	10	0,1-0,5	
Stratus continental	650	2-15	5	0,1-0,4	0,7
Stratus maritime	60	2-20	12	0,1-0,35	0,7
Cumulus continental	300	2-30	5	0,1-0,4	1
Cumulus maritime	100	2-25	15	0,4-0,5	1
Cumulus congestus	100-200	2-70	20	0,5-1	1,2-2
Cumulo-nimbus	75	2-100	25	2-2,5	5-tropopause
Bruine	10 <sup>-3</sup>		150		
pluie	5.10 <sup>-4</sup>		200		

La couverture nuageuse globale est de l'ordre de 50% alors que l'eau liquide au sein d'un nuage n'occupe que 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-6</sup> % en volume (Barry et Charley, 1982). Ils existent une grande variété de nuages dans l'atmosphère. Leurs différences vont être fonctions de l'altitude et de la masse d'air dans laquelle ils se forment ou encore des conditions physiques environnementales et des conditions de stabilité de la masse d'air. Classiquement, les nuages sont séparés en deux catégories, les nuages stratiformes qui se forment dans des masses d'air stables et les nuages cumuliformes qui se forment dans des masses d'air instables. On exclut ici les nuages cirriformes, nuages hauts et transparents essentiellement constitués de glace et non-précipitants. Le Tableau 1-13 résume les caractéristiques principales des stratus et des cumulus formés dans des masses d'air continental ou maritime et de différents types de pluie. Les nuages de type cumulus se développent verticalement avec une extension verticale de l'ordre de 1 à 4 km pouvant aller jusqu'à la tropopause dans le cas de cumulo-nimbus. Leur extension horizontale est de quelques km<sup>2</sup> à quelques dizaines de km<sup>2</sup>. Ils peuvent être organisés en systèmes nuageux et couvrir alors de vastes domaines. Les nuages stratiformes sont beaucoup moins épais au maximum 1 km mais couvrent un domaine horizontal d'au moins quelques milliers de km<sup>2</sup>. Les nuages stratiformes sont plus fréquents que les cumulus (Barry et Charley, 1982). Les cumulus ont des temps de vie de quelques heures alors que les nuages stratiformes qui se forment au sein de masse d'air plus stable peuvent perdurer jusqu'à plusieurs jours. Le Tableau 1-13 indique les différences entre le nombre de gouttes, le rayon

moyen et le contenu en eau liquide selon que le nuage s'est formé dans une masse d'air de type maritime ou continental : les nuages formés dans les masses d'air continental sont plus denses et ont un rayon moyen plus faible, ils seront donc moins précipitant que les nuages maritimes. On peut également noter que les petites gouttes nuageuses qui ne contribuent guère au contenu en eau présentent cependant une grande surface d'échange air/eau qui va favoriser le transfert des espèces entre les phases gazeuse et aqueuse.

De part leur fréquence importante, leur temps de vie long et leur grande étendue horizontale, les nuages stratiformes (brouillard, stratus et strato-cumulus) vont avoir un impact important sur la chimie en phase gazeuse dans la basse troposphère. Parmi ces nuages stratiformes, on peut distinguer les nuages associés au passage d'un front, les nuages orographiques et les brouillards qui sont des stratus en contact avec le sol. La Figure 1-10 montrent la valeur maximale de la composition chimique de ces différents nuages à partir de plusieurs campagnes de mesures récentes (Fuzzi et coll., 1994 ; 1998 ; Laj et coll., 1997 ; 1998 et Bower et coll., 2000). On peut remarquer que les brouillards constitués de plus petites gouttes sont plus concentrées en polluants (acides forts et organiques, ion ammonium). Les nuages orographiques ont les concentrations les plus élevées en peroxyde d'hydrogène et les plus basses en S(IV) et en HMSA ce qui semble indiquer une oxydation très faible du S(IV) en sulfate contrairement aux brouillards. Le cas des nuages frontaux est un cas intermédiaire plus complexe. D'une manière générale, la composition chimique de ces nuages est très contrastée comme ils se sont formés dans des masses d'air d'origine différentes et dans des conditions météorologiques différentes. De même, on note également sur cette figure que les nuages stratiformes au large des Canaries contiennent une forte teneur en chlorure de sodium.

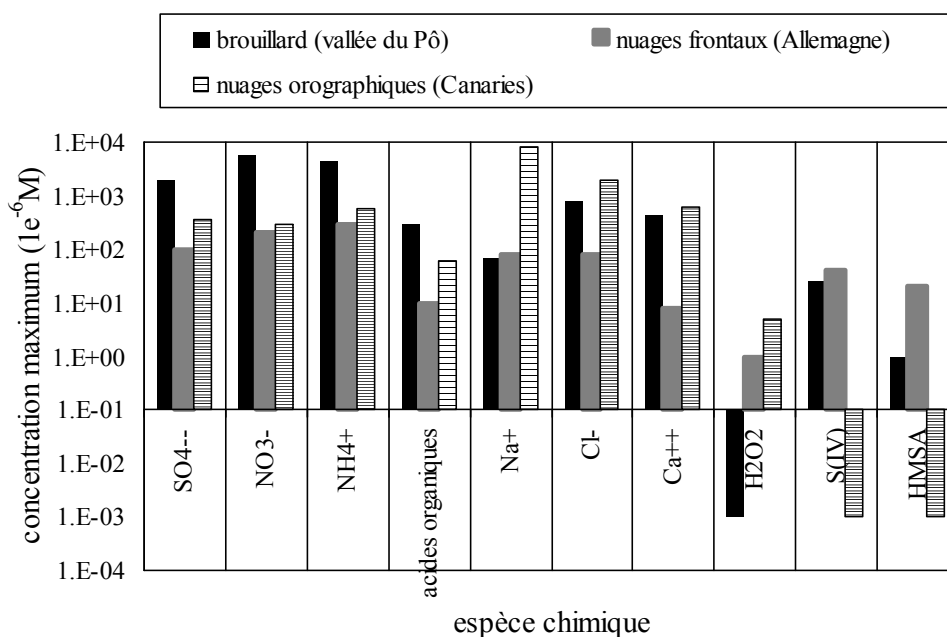


Figure 1-10. Valeur maximale de la composition chimique de nuages de différents types. D'après Fuzzi et coll. (1994 ; 1998), Laj et coll. (1997 ; 1998) et Bower et coll. (2000).

L'évolution des nuages ainsi que leur formation dépend des processus microphysiques qui vont déterminer en partie la composition des gouttes de nuages et de pluie mais aussi l'évolution du spectre d'aérosols initial.

## 2.2. Processus microphysiques

La Figure 1-10 donne quelques ordres de grandeur du rayon, du nombre de particules par litre et des vitesses limites de chute des noyaux de condensation nuageuse, des gouttes de nuages, des grosses gouttes de nuage et des gouttes de pluie ainsi que les principaux processus microphysiques permettant de passer d'une catégorie à l'autre. Les ordres de grandeur des nombres de particules par litre montrent que la croissance des gouttes pour former finalement des gouttes de pluie entraînent une diminution de la concentration des gouttes : plus les gouttes sont grosses moins elles sont nombreuses. La formation du nuage est due au processus de nucléation. Les gouttes ainsi formées croissent par condensation de vapeur puis par les processus de collision/coalescence qui sont à l'origine de la formation de la pluie. Nous allons maintenant détailler chacun de ces processus microphysiques.

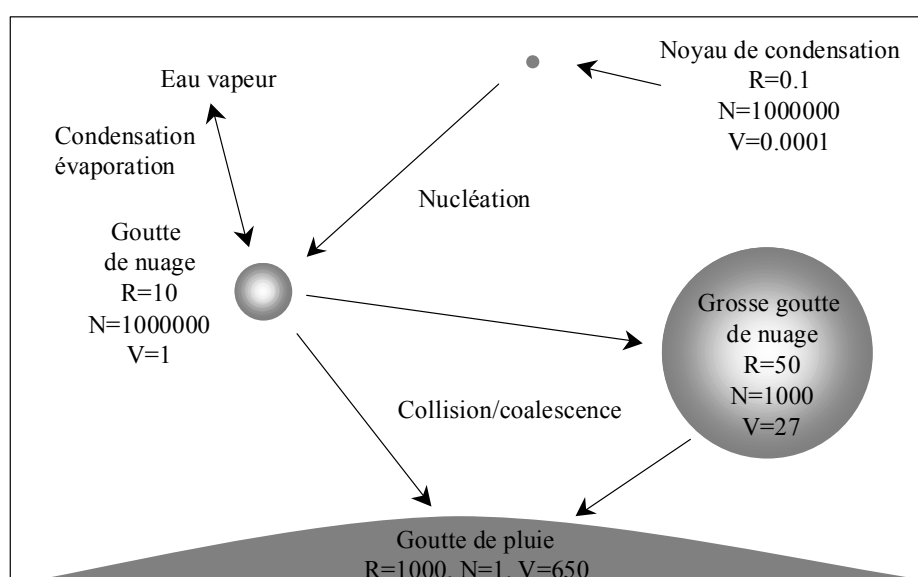


Figure 1-11. Ordre de grandeur des rayons en  $\mu\text{m}$ , du nombre de particules par litre de la vitesse limite de chute en  $\text{cm/s}$  pour les noyaux de condensation nuageuse, les gouttes de nuages, les grosses gouttes de nuage et les gouttes de pluie. Les principaux processus microphysiques permettant de passer d'une catégorie à l'autre ont également été indiqués.

### 2.2.1. Nucléation

Les gouttelettes nuageuses se forment sur des particules d'aérosols, qui sont alors appelées noyaux de condensation nuageuse ou CCN. Les aérosols susceptibles de servir comme CCN proviennent essentiellement du mode d'accumulation mais également du mode des grosses particules. La possibilité pour un aérosol humide de devenir CCN dépend de sa composition, de sa quantité soluble, de sa taille et de la sursaturation locale selon l'équation de Köhler. Tous les aérosols qui sont à une sursaturation critique inférieure à la sursaturation ambiante vont être activés. Plus la partie soluble de l'aérosol est grande, plus la sursaturation nécessaire à son activation est faible. De même, plus le rayon de l'aérosol est grand, plus la sursaturation nécessaire à son activation est faible. Lorsque les gouttelettes se forment, les substances solubles contenues dans les aérosols se dissolvent. Le lessivage des aérosols par nucléation va déterminer la composition initiale des gouttelettes nuageuses et donc leur pH. Elbert et coll. (2000) et Möller et coll. (1996) montrent à partir de mesures effectuées dans des nuages variés (nuages orographiques sur un site marin propre et stratus bas sur des sites continentaux en Allemagne) qu'ils existent une relation quasi linéaire entre la concentration

totale des gouttes et l'inverse du contenu en eau nuageuse. Cette relation souligne que le processus de lessivage des aérosols par nucléation est le processus majeur qui contrôle la quantité de soluté présente dans les gouttes durant la formation des nuages.

Une fois que l'aérosol est activé, il devient une gouttelette nuageuse qui va pouvoir croître ensuite par condensation c'est à dire par diffusion de vapeur d'eau.

### 2.2.2. Condensation

La croissance des gouttes par condensation est déterminée d'une part par le transfert de vapeur d'eau vers la goutte et d'autre part par le transfert de chaleur depuis la goutte dû à la libération de chaleur latente. Plus la gouttelette nuageuse grossit et plus sa croissance par condensation est lente. Pour des rayons de gouttes supérieurs à 30µm, la croissance par condensation devient inefficace. La croissance par condensation produit typiquement un spectre de gouttes nuageuses unimodal centré autour d'un rayon de 15µm avec une majorité des gouttes ayant un rayon de quelques micromètres (Beard et Ochs, 1993).

La croissance des gouttes par condensation va diluer la concentration des gouttes et cette dilution est plus rapide pour les petites gouttes. L'effet de ce processus de condensation sur la concentration des gouttes nuageuses va donc résulter généralement en une concentration aqueuse plus élevée dans les grosses gouttes par rapport aux petites gouttes. Twohy et coll. (1989) montrent avec un modèle de parcelle d'air de croissance par diffusion de vapeur de gouttes formées sur un spectre d'aérosols marins, qu'effectivement pour les gouttes de rayon entre 5 et 9µm près de la base du nuage, la concentration chimique augmente avec la taille des gouttes. Pandis et coll. (1990) arrivent quasiment aux mêmes conclusions pour des gouttes de rayon supérieur à 5µm avec le même type de modèle incluant en plus de la chimie multiphase. Cependant, l'influence de ce processus dépend d'autres facteurs dont la largeur du spectre dimensionnel des CCN, qui est déterminé par le maximum de la sursaturation, dont la présence et la distribution spectrale du mode des grosses particules et dont enfin la solubilité des aérosols.

D'autres processus vont ensuite prendre le relais et permettre la formation de gouttes suffisamment grosses pour précipiter selon la masse d'air dans laquelle le nuage s'est formé (maritime ou continental) et le type de nuage.

### 2.2.3. Processus de collision et de coalescence

La formation de grosses gouttes précipitantes est due aux processus de collision et de coalescence. A cause de leurs tailles différentes, les gouttes ont des vitesses de chute différentes. Elles peuvent alors entrer en collision les unes avec les autres et si elles ne se rompent sous l'effet du choc, elles peuvent alors former une goutte plus grosse par coalescence. Une grosse goutte avec un certain rayon  $a_1$  va pouvoir entrer en collision avec une goutte plus petite de rayon  $a_2$ :

$$\pi(a_1 + a_2)^2 (V_{\infty}(a_1) - V_{\infty}(a_2)) \quad (1-35)$$

où :

$V_{\infty}(a_1)$  et  $V_{\infty}(a_2)$  sont respectivement les vitesses limite de chute des gouttes de rayon  $a_1$  et  $a_2$ .

Cependant, toutes les petites gouttes passant dans le volume balayé par la grosse goutte ne vont pas être capturées par cette goutte. C'est la raison pour laquelle, une efficacité de collision est définie. La théorie pour les petites gouttes (Klett et Davis, 1973) indique que l'efficacité de collision est négligeable (<1%) pour  $a_1 < 7,5\mu\text{m}$  et  $a_2 < 8\mu\text{m}$  et devient appréciable (>10%) pour  $a_1 > 25\mu\text{m}$  et  $a_2 > 7,5\mu\text{m}$ . Le processus de collision de deux gouttes n'est pas toujours suivi par la coalescence de ces deux gouttes pour en former une seule plus grosse, il existe donc également une efficacité de coalescence. La formule semi-empirique de

Beard et Ochs (1984) fondée sur la déformation des gouttes indique que l'efficacité de coalescence décroît quand le rayon augmente de 100% pour  $a_1 < 25\mu\text{m}$  et  $a_2 < 5\mu\text{m}$  à moins de 50% pour  $a_1 > 400\mu\text{m}$  et  $a_2 > 20\mu\text{m}$ . Finalement, on définit l'efficacité de collection qui va déterminer le taux de formation de la précipitation comme le produit de l'efficacité de collision et de l'efficacité de coalescence. L'efficacité de collection est donc le paramètre critique pour la croissance par collision et coalescence puisqu'il donne la fraction de petites gouttes collectées dans le sillage d'une plus grosse goutte (Beard et Ochs, 1993).

Le facteur qui contrôle la croissance des gouttes par les processus de collision et de coalescence est la taille des gouttes (Beard et Ochs, 1993). Ainsi, les nuages formés dans des masses d'air maritime qui ont une concentration en gouttes plus faible et un rayon moyen plus grand que les nuages formés dans des masses d'air continental ont un fort potentiel de croissance par les processus de collision et de coalescence.

Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d) ont étudié en détail les processus de collision et de coalescence avec un modèle de collection stochastique. Leurs résultats montrent que ces processus peuvent être paramétrisés par différents cas de figure : la collision de petites gouttes entre elles pour former une plus grosse goutte par coalescence appelée processus d'autoconversion, la capture de petites gouttes par des grosses gouttes dénommée processus d'accrétion et la collision de grosses gouttes entre elles appelée processus d'autocollection. L'initiation de la formation de pluie par l'autoconversion est une bonne approximation pour ce processus, son taux augmente quand le rayon moyen des gouttes nuageuses et le contenu en eau liquide augmente (Berry et Reinhardt, 1974a, b, c, d), c'est un processus de collection stochastique. Une fois que l'autoconversion a formé des grosses gouttes, le processus d'accrétion qui est un processus de collection continu, va prendre le relais, suivi rapidement par le processus d'autocollection qui est un processus de collection stochastique. Ces deux processus vont permettre la formation de gouttes de plus en plus grosses qui vont pouvoir alors précipiter (Pruppacher et Klett, 1997).

Les processus de collision et de coalescence vont avoir pour effet de redistribuer les espèces chimiques présentes dans les gouttes à travers le spectre des gouttes nuageuses et des gouttes de pluie. Ces processus vont participer aux concentrations chimiques contenues dans les gouttes de pluie qui vont ensuite être éliminées de l'atmosphère par dépôt humide si les gouttes précipitantes atteignent le sol.

#### 2.2.4. *Evaporation*

L'évaporation correspond au processus inverse de la croissance par diffusion de vapeur ou condensation décrite précédemment. La diminution du rayon des gouttes par évaporation est inversement proportionnelle au rayon de la goutte, les petites gouttes évaporent donc plus que les grosses gouttes ce qui conduit à une augmentation de leurs concentrations. Ainsi lors de la précipitation de la pluie, les gouttes de pluie de faible diamètre vont s'évaporer complètement avant d'atteindre le sol alors que les plus grosses gouttes ne vont s'évaporer que partiellement.

Le processus d'évaporation totale des gouttes de nuages ou de pluie conduit à la formation de particules d'aérosols secondaires accompagnée d'une restitution dans la phase gazeuse d'une grande partie des espèces contenues dans les gouttes. L'évaporation partielle conduit à une augmentation des concentrations dans les gouttes suivie ou non de dégazage d'une partie des gaz dissous dans l'air pour retrouver la situation de l'équilibre de Henry avec des limitations possibles par la cinétique du transfert de masse.

#### 2.2.5. *Sédimentation*

La sédimentation est le processus qui entraîne la chute des grosses gouttes et donc la précipitation. La sédimentation augmente avec la taille des gouttes et donc avec leur vitesse

limite de chute. Le changement du nombre de goutte et du contenu en eau liquide par la sédimentation correspond au gradient vertical du flux de sédimentation puisque ce processus pour un niveau vertical donné va amener des gouttes provenant des altitudes au-dessus de ce niveau et va amener une perte à ce niveau. Le flux de sédimentation va être dépendant de la vitesse verticale au sein du nuage.

### 2.3. La composition chimique des gouttes dépend de leur taille : mise en évidence par les campagnes de mesures

#### *2.3.1. Instrumentation*

Depuis environ une dizaine d'années, plusieurs instruments de mesures permettant d'échantillonner les gouttes de nuages, de brouillard ou de pluie en fonction de leur taille ont été développés. Ces instruments sont des impacteurs à brouillard, le CVI (Counterflow Virtual Impactor) et un instrument permettant d'isoler une goutte de pluie ou de nuage fondé sur un précipitateur électrostatique.

Plusieurs impacteurs à nuage et/ou brouillard ont été développés, ces instruments sont fondés sur le principe de l'impaction inertielle sur une surface plane, ce sont des instruments actifs. Schell et coll. (1997b) présente un impacteur à deux étages (Two-stage Fog water Impactor ou TFI) permettant de collecter des gouttes de nuages ou de brouillard pour deux différents intervalles en taille. Le diamètre de coupure du premier étage est entre 10 et 12  $\mu\text{m}$  et celui du deuxième étage entre 5 et 6  $\mu\text{m}$ . Les gouttes pénètrent dans l'appareil par aspiration et celles qui ont un diamètre supérieur au premier rayon de coupure sont impactées sur une première plaque, les autres gouttes pénètrent dans la deuxième partie de l'appareil qui est constitué de deux plaques parallèles de chaque côté de la première plaque et les gouttes avec un rayon supérieur au deuxième rayon de coupure sont impactées sur ces deux plaques. Demoz et coll. (1996) présente plusieurs versions du CASC (Caltech Active Strand Cloudwater Collectors) dont une version permettant de collecter deux intervalles de taille de gouttes sur le principe de l'impaction inertielle. Les rayons de coupure des deux intervalles collectés sont de 23  $\mu\text{m}$  et de 4  $\mu\text{m}$ . L'air nuageux est aspiré dans l'appareil où les gouttes sont impactées sur des plaques en Téflon, les grosses gouttes sont déviées du flux principal par leur inertie et sont collectées par impaction. La version permettant la collecte de deux intervalles de taille de goutte comprend deux étages permettant leur collecte simultanée. Collett, Jr. et coll. (1993 ; 1995) présentent le principe de mesure de l'impacteur à nuage à deux étages ETH. Cet impacteur est en Plexiglas avec des plaques d'impaction en Téflon. L'air est aspiré dans l'appareil à travers le premier étage où les gouttelettes ayant une inertie suffisante sont impactées sur la première plaque. Les petites gouttes restantes sont ensuite aspirées par une ouverture au centre de la première plaque dans le deuxième étage de l'impacteur. Les deux diamètres de coupure sont de 10  $\mu\text{m}$  et de 3  $\mu\text{m}$ . Un autre impacteur similaire connu sous le nom de l'impacteur IES a été développé avec la possibilité de choisir plusieurs combinaisons de diamètres de coupure qui sont de 3, 5, 10, 14 et de 21  $\mu\text{m}$  (Collett, Jr. et coll., 1995). Ce dernier appareil a été modifié pour inclure un troisième étage d'impaction afin de permettre une meilleure résolution des variations de la chimie nuageuse à travers le spectre des gouttes. Ce dernier impacteur à trois étages avec plusieurs choix possibles de combinaisons de diamètres de coupure est connu sous le nom d'impacteur IESL (Collett, Jr. et coll., 1995). Les différents diamètres de coupure possibles sont de 3, 4, 10, 12, 15, 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Une plaque d'impaction additionnelle est disposée à l'entrée de ces trois appareils pour empêcher l'entrée des gouttes de pluie dans les étages d'échantillonnage avec un diamètre de coupure de 36  $\mu\text{m}$ . Les échantillons ainsi collectés par le TFI, le CASC ou le ETH peuvent ensuite être analysés par chromatographie ionique ou subir d'autres mesures

chimiques. Le temps d'échantillonnage pour ce type d'appareil dépend des conditions ambiantes et peut varier entre 30 minutes et 4 heures.

Le CVI (Counterflow Virtual Impactor) a été développé par Noone et coll. (1988a). Cet instrument permet de séparer les gouttes de nuage ou de brouillard de l'air et des aérosols interstitiels. Les gouttes récoltées sont ensuite évaporées permettant de séparer les matières dissoutes ou en suspension dans les gouttes comme les particules d'aérosols et les gaz lessivés. Le CVI permet donc de récolter les aérosols résiduels qui sont composés des substances non volatiles dissous dans les gouttes et des matières insolubles en suspension dans les gouttes. Selon les instruments d'analyse placés derrière le CVI, cet appareil peut également permettre l'analyse des gaz après évaporation des gouttes (Noone et coll., 1991) mais aussi de la partie soluble et insoluble de l'aérosol résiduel (Fuzzi et coll., 1994). L'avantage de cet instrument est de pouvoir effectuer des mesures en continu. Cependant, la restitution de la composition des gouttes par évaporation sous la forme d'aérosols résiduels et de gaz ne reflète pas forcément l'aérosol dans son état initial et les gaz lessivés par les gouttes respectivement. En effet, les aérosols résiduels et les gaz récupérés ont été influencés par l'évaporation et, pour les aérosols, également par les processus microphysiques et chimiques subis par les gouttes depuis leur nucléation sur les noyaux de condensation nuageuse. Le CVI a un diamètre de coupure ajustable souvent entre 9 et 30  $\mu\text{m}$  permettant l'échantillonnage de la composition des gouttes en fonction de leur taille ; il rejette les gouttes et les particules plus petites que le rayon de coupure et capture celles de taille plus grande.

Deux méthodes successives permettant d'échantillonner une goutte isolée ont été développées ; d'abord pour les gouttes de pluie par Bächmann et coll. (1992) puis pour les gouttes de nuage ou de brouillard par Tenberken et Bächmann (1998). La première méthode pour les gouttes de pluie consiste à échantillonner une goutte de pluie et à la congeler dans de l'azote liquide pour analyse chimique ultérieure. La deuxième méthode utilise un précipitateur électrostatique. Pour échantillonner une goutte isolée, une haute tension est appliquée pendant une seconde. La goutte récoltée est alors recouverte d'huile de paraffine pour éviter son évaporation et sa contamination. L'analyse chimique de la goutte de nuage ou de pluie peut ensuite être effectuée grâce à une nouvelle méthode d'analyse par capillarité et électrophorèse développée par Tenberken et Bächmann (1997). L'avantage de cette méthode est de pouvoir échantillonner une goutte isolée et avec un temps d'échantillonnage très court.

### *2.3.2. Résultats des mesures des concentrations aqueuses en fonction de la taille des gouttes*

Noone et coll. (1988b) présentent les premières mesures effectuées avec le CVI dans des stratus marin au printemps pour différents rayons de coupure, donc différentes tailles de gouttes. Ces mesures montrent, pour des gouttes de diamètre supérieur à 9  $\mu\text{m}$ , une augmentation avec la taille des gouttes de la concentration en masse des solutés c'est à dire des substances non volatiles dissoutes dans les gouttes et des matériaux insolubles en suspension dans les gouttes. Noone et coll. (1988b) suggèrent que cet effet est dû au fait que les grosses gouttes se sont formées sur des aérosols provenant du mode des grosses particules principalement des sels marins, et les petites sur des aérosols provenant du mode d'accumulation principalement des sulfates.

Noone et coll. (1990) présentent des résultats de mesures effectués en été sur un site montagneux au centre de la Suède avec deux sondes CVI. L'utilisation simultanée de ces deux sondes CVI avec deux rayons de coupure différents de 4 et 6  $\mu\text{m}$  permet d'échantillonner les gouttes de nuages avec des rayons compris entre 4 et 6  $\mu\text{m}$  et les gouttes avec des rayons supérieur à 6  $\mu\text{m}$ . Les mesures des deux CVI permettent de déterminer la distribution des solutés dans les gouttes. Ces distributions montrent pour un premier événement nuageux que les plus grosses gouttes échantillonnées se sont formées sur les plus gros noyaux de

condensation nuageuse et les plus petites gouttes sur les plus petits noyaux. Ce résultat indique que, malgré les processus de mélange dans le nuage, la distribution en taille des gouttes conserve la mémoire de la distribution en taille originelle des noyaux de condensation nuageuse. Pour un deuxième événement nuageux, la distribution en masse des solutés montrent une concentration en masse plus élevée d'un facteur cinq quasiment constant durant tout l'événement dans les gouttes de rayons supérieurs à  $4\mu\text{m}$  relativement aux gouttes de rayons supérieur à  $6\mu\text{m}$ . Alors que durant cette événement, le contenu en eau liquide fluctue beaucoup, la constance de ce facteur indique que les processus qui contrôlent le contenu en eau liquide dans le nuage n'affectent pas nécessairement de la même façon la distribution des substances dans les gouttes elles-mêmes.

Ogren et coll. (1992) analysent la dépendance en taille des gouttes de la concentration des solutés mesurés durant la campagne de mesure de la Vallée du Po en 1989. Les mesures sont effectuées par deux CVI fonctionnant simultanément, l'un avec un diamètre de coupure fixe de  $5\mu\text{m}$  et l'autre avec un diamètre de coupure qui varie systématiquement de 5 à  $20\mu\text{m}$ . Les résultats de ces mesures montrent une décroissance de la concentration des solutés dans les gouttes quand la taille des gouttes augmente pour des diamètres moyens en masse compris entre 10 et  $45\mu\text{m}$ .

Bächmann et coll. (1992) analysent la composition en ions majoritaires de gouttes de pluie individuelles en fonction de leur taille. Leurs résultats montrent une augmentation de la concentration chimique des gouttes de pluie quand leur rayon diminue pour des rayons compris entre 0.1 et 0.75 mm. Le premier effet qu'ils mettent en avant pour expliquer ces mesures est le lessivage des gaz qui est plus efficace pour les petites gouttes. De plus les petites gouttes de pluie sédimentent moins vite et ont donc un temps de vie plus long. Ils donnent aussi pour explication l'évaporation qui est plus importante pour les petites gouttes ayant tendance à augmenter leur concentration. Le rôle du lessivage des aérosols est plus complexe mais il semblerait être plus efficace pour les petites gouttes.

Les mesures effectuées par Tenberken et Bächmann (1998) sur des gouttes de brouillard isolées montrent dans l'ensemble que les concentrations mesurées des ions majoritaires diminuent quand la taille des gouttes augmente. Tenberken et Bächmann (1998) expliquent ce comportement par un effet combiné du processus de condensation et des processus de collision et de coalescence.

Collett, Jr et coll. (1993) présentent l'analyse de mesures chimiques effectuées dans des stratus précipitants en hiver et au printemps au Mont Rigi (altitude de 1620m) dans le centre de la Suisse et également dans des brouillards près de Zurich. Ces deux sites sont exposés à la pollution. Les mesures chimiques effectuées au Mont Rigi sont les concentrations des ions majoritaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et le pH pour l'eau nuageuse et l'eau de pluie et également pour deux classes de diamètre des gouttes nuageuses entre 3 et  $10\mu\text{m}$  et supérieur à  $10\mu\text{m}$  séparées avec l'impacteur ETH. Seules les mesures des concentrations majoritaires et du pH pour les deux classes de gouttes nuageuses sont effectuées dans les brouillards près de Zurich. En général, l'eau nuageuse est plus acide que l'eau de pluie mais cependant dans certain cas, l'eau de pluie est trouvée plus acide que l'eau nuageuse. Les mesures globales ("bulk") des concentrations de l'eau nuageuse et de la pluie montrent généralement des concentrations beaucoup plus élevées dans le nuage. Cependant à la fin des événements nuageux, une convergence des résultats pour les concentrations dans l'eau nuageuse et dans la pluie est observée. Collett, Jr. et coll. (1993) interprètent cette convergence comme une signature du processus d'accrétion. Les mesures en fonction de la taille des gouttes montrent des concentrations plus élevées des espèces chimiques provenant du mode d'accumulation dans les petites gouttes et des concentrations plus élevées des espèces chimiques provenant du mode des grosses particules dans les grosses gouttes. Ces



mesures montrent que la signature originale des aérosols est partiellement maintenue dans le nuage.

Schell et coll. (1997a) analysent des mesures des concentrations des ions majoritaires effectuées sur des échantillons d'eau nuageuse prélevés avec un impacteur de type TFI au Great Dun Fell (Angleterre) pour deux classes de gouttes ; diamètre compris entre 6 et 12  $\mu\text{m}$  et diamètre supérieur à 12  $\mu\text{m}$ . Ces mesures montrent en général, des concentrations des ions dans les gouttes plus élevées dans les petites gouttes excepté pour un événement nuageux. Dans ce dernier cas, le nuage est dans son stade de formation et Schell et coll. (1997a) suggèrent que c'est le processus de diffusion de vapeur qui domine dans la détermination des concentrations aqueuses des gouttes. Les facteurs qui dominent ce comportement sont alors un pic de sursaturation élevé, un nombre important d'aérosols provenant du mode des grosses particules et une grande solubilité des aérosols. Dans les autres cas, le nuage s'est formé en amont du site de mesures et la distribution en taille observée résulte de plusieurs effets combinés dont, à nouveau, le processus de diffusion de vapeur mais qui est, cette fois, contrôlé par un pic bas de sursaturation, un nombre faible d'aérosols provenant du mode des grosses particules et une solubilité faible des aérosols. Schell et coll. (1997a) suggèrent également d'autres processus possibles impliquant un tel comportement comme l'absorption des gaz qui est plus efficace pour les petites gouttes ou encore la réactivité en phase aqueuse ou l'entraînement d'air sec qui peuvent également influencer la distribution en taille de la composition des gouttes.

Bator et Collett, Jr. (1997) présentent les analyses de mesures de concentrations des espèces chimiques dans les gouttes de nuage et de brouillard en fonction de leur taille effectuées à différents endroits aux Etats Unis. Les nuages échantillonnés sont de types variés : des stratus et des strato-cumulus côtiers, des nuages frontaux et orographiques et des brouillards de radiation dans la vallée de San Joaquin. Les échantillons sont effectués avec deux impacteurs, le CASCSC et le ETH. Les espèces analysées sont les ions majoritaires ainsi que le pH. En général les petites gouttes sont enrichies en sulfate et nitrate excepté pour certains événements qui présentent un enrichissement en nitrate dans les grosses gouttes. Les grosses gouttes montrent un enrichissement en calcium, magnésium et parfois aussi en chlorure. La tendance générale de ces données montre que la signature initiale de la partie soluble des aérosols est souvent maintenue dans les nuages réels. En effet, les petites gouttes plus acides contiennent des concentrations élevées d'espèces chimiques provenant du mode d'accumulation des aérosols alors que les grosses gouttes présentent des concentrations élevées d'espèces provenant du mode des grosses particules produit en général par des processus mécaniques (aérosols désertiques et composés de sels marins). Bator et Collett, Jr. (1997) soulignent que la différence d'acidité entre les petites gouttes (plus acides) et les grosses gouttes semblent indiquer une sous-estimation de l'oxydation du S(IV) (par la réaction avec l'ozone favorisé à haut pH) dans les modèles non spectraux. En effet, le taux d'oxydation prédit à partir des mesures en fonction de la taille des gouttes est augmenté par rapport à celui prédit à partir des observations de chimie nuageuse globale (sans séparation en fonction de la taille de gouttes).

Rao et Collet, Jr. (1998) présentent des mesures de la concentration en métaux de transition dissous dans les gouttes ; le fer et le manganèse, pour différents types de nuages. Les échantillons d'eau nuageuse sont prélevés avec un impacteur de type CASCSC dans deux classes de gouttes ; diamètre compris entre 4 et 23  $\mu\text{m}$  et diamètre supérieur à 23  $\mu\text{m}$ . Les différents nuages échantillonnés comprennent des stratus et strato-cumulus côtier, des nuages frontaux orographiques et des brouillards de radiation à différents sites situés aux USA. Les échantillons des nuages orographiques et des nuages côtiers montrent une concentration de Fe et Mn total plus élevée dans les grosses gouttes. Cette concentration plus élevée des métaux de transition dans les grosses gouttes peut s'expliquer par le fait que les métaux de transition

sont trouvés principalement dans le mode des grosses particules provenant d'une source crustale en milieu rural. Pour les brouillards, les petites gouttes sont enrichies par rapport aux grosses gouttes en Fe et Mn. Cet enrichissement des petites gouttes dans les brouillards en site urbain reflète sans doute les sources locales industrielles prédominantes pour ces espèces. Dans les brouillards, la spéciation du Fe montre que le Fe dissout est majoritairement dans les petites gouttes comme Fe(III) ce qui aurait tendance à augmenter l'oxydation du S(IV) par catalyse du fer.

Durant la campagne de mesures CHEMDROP qui a eu lieu dans la vallée du Po dans le nord de l'Italie en 1994, des mesures des concentrations chimiques des gouttes de brouillard en fonction de leur taille ont été effectuées (Fuzzi et coll., 1998) avec l'impacteur TFI développé par Schell et coll. (1997b) et avec deux impacteurs à deux étages montés en série récemment développés par l'Université de Vienne. Ce système permet d'effectuer des mesures des concentrations chimiques dans le brouillard pour six classes de diamètre : de 5 à 9  $\mu\text{m}$ , de 9 à 16  $\mu\text{m}$ , de 16 à 19.6  $\mu\text{m}$ , de 19.6  $\mu\text{m}$  à 23  $\mu\text{m}$ , de 23 à 32  $\mu\text{m}$ . et de 32 à 47  $\mu\text{m}$ . Ces mesures sont analysées par Laj et coll. (1998). Les concentrations chimiques analysées sont les anions (comprenant les acides organiques) et les cations majoritaires, et les aldéhydes ainsi que le pH. La dépendance à la taille des gouttes des concentrations des espèces chimiques est unimodale. Par exemple, pour les trois ions majoritaires ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$ ), leurs concentrations sont maximales dans la classe de diamètre compris entre 10  $\mu\text{m}$  et 19  $\mu\text{m}$  et sont minimales pour les grosses gouttes (diamètre supérieur à 32  $\mu\text{m}$ ). Pour les autres espèces, le maximum a tendance à être déplacé vers de plus grands diamètres. Plusieurs explications sont émises par Laj et coll. (1998) pour expliquer ce comportement unimodal des concentrations : la croissance par diffusion de vapeur, le lessivage des gaz et la réactivité dans les gouttes. La croissance par diffusion de vapeur qui peut modifier les concentrations des gouttes en fonction de leur taille ne suffit pas seule à expliquer ce comportement unimodal.

Collett, Jr. et coll. (1999) et Hoag et coll. (1999) présentent les résultats de mesures de la composition chimique des gouttes effectuées l'hiver dans des brouillards de la vallée de San Joaquin (Californie) pour deux sites urbains et un site rural pendant les mois de décembre et janvier 1995 durant la campagne IMS95 (1995 Integrated Monitoring Study). Ces mesures sont effectuées avec deux types d'impacteurs, le CASC pour le site rural (rayons de coupure de 4 et 23  $\mu\text{m}$ ) et le ETH pour les deux sites urbains (rayons de coupure de 11 et 3  $\mu\text{m}$ ), le temps d'échantillonnage étant autour de deux heures. Les principales espèces chimiques mesurées dans les gouttes sont le pH, les ions majoritaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), le S(IV), le HMSA, le peroxyde d'hydrogène, les acides carboxyliques en C1-C3, le fer et la manganèse pour les échantillons récoltés par le CASC. Pour la plupart des échantillons récoltés par le ETH, seul le pH a été mesuré à cause du volume d'échantillonnage limité. Pour les trois sites, le brouillard a des valeurs de pH élevées (entre 5 et 7.4) et les petites gouttes sont plus acides que les grosses gouttes avec des différence de pH excédant parfois une unité (Collett, Jr. et coll., 1999). Les ions inorganiques sont enrichis dans les petites gouttes (Collett, Jr. et coll., 1999) tout comme les acides carboxyliques sauf l'acétate qui tend à être plus concentré dans les grosses gouttes (Hoag et coll., 1999). Le peroxyde d'hydrogène ne montre pas de dépendance claire à la taille des gouttes avec des concentrations à peu près égales dans les petites et les grosses gouttes alors que le S(IV), le formaldéhyde et le HMSA ont tendance à plus concentrés dans les petites gouttes (Hoag et coll., 1999). Le Fe et le Mn sont en général plus concentrés dans les petites gouttes mais tous les échantillons ne suivent pas cette tendance (Hoag et coll., 1999). Collett, Jr. et coll. (1999) émettent plusieurs hypothèses pour expliquer ces variations en fonction de la taille des gouttes des concentrations chimiques : la nucléation des gouttes sur des aérosols de composition chimique variée, la croissance des gouttes par diffusion de vapeur, la dépendance en taille des

gouttes des taux de transfert de masse ou encore la variation des taux de réactions chimiques avec la taille des gouttes.

Bower et coll. (2000) donne un aperçu complet des mesures diverses effectuées durant l'expérience ACE-2 (expérience de caractérisation des aérosols de l'Atlantique Nord) HILLCLOUD. Cette campagne s'est effectuée durant les mois de juin et juillet 1997 sur l'île de Tenerife, le but de cette expérience est d'examiner en détail les interactions des aérosols de la couche limite avec les nuages orographiques formés au-dessus d'une montagne au nord est de l'île. Les mesures sont effectuées sur cinq sites ; en amont, et en aval de la montagne où les gaz traces et les aérosols sont documentés et au sommet où la microphysique, la chimie, les aérosols interstitiels et les gaz à l'intérieur du nuage sont documentés. Les conditions environnementales vont d'une masse d'air maritime propre à une masse d'air continental pollué advectée sur le site. Au sommet de la montagne, les mesures des concentrations chimiques dans les gouttes de nuages sont effectuées en fonction de la taille des gouttes avec une série de deux impacteurs à trois étages nouvellement développés à l'Université de Vienne qui permettent l'échantillonnage des gouttes pour cinq classes de diamètres : de 7 à 11  $\mu\text{m}$ , de 11 à 17  $\mu\text{m}$ , de 17 à 22  $\mu\text{m}$ , de 22 à 33  $\mu\text{m}$  et supérieur à 33  $\mu\text{m}$ . Généralement, le temps d'échantillonnage est d'environ trois heures et dépend du contenu en eau liquide du nuage. Les échantillons sont ensuite analysés et le pH et les concentrations des ions majoritaires sont déterminés. La dépendance à la taille des gouttes des concentrations des solutés est modifiée de façon significative selon l'origine de la masse d'air. Les concentrations ioniques sont plus importantes dans les grosses gouttes (diamètre supérieur à 33  $\mu\text{m}$ ) par rapport aux petites gouttes dans les nuages formés en présence de masses d'air européennes polluées advectées sur le site alors que les petites gouttes (diamètre entre 7 et 11  $\mu\text{m}$ ) et les gouttes intermédiaires (diamètre entre 17 et 23  $\mu\text{m}$ ) sont plus concentrées dans les nuages formés dans des masses d'air maritime. En général, le pH des petites gouttes est plus acide que celui des grosses gouttes et les valeurs du pH peuvent souvent changer jusqu'à deux unités à travers le spectre des gouttes. Cependant, les gouttes formées sur les aérosols anthropogéniques sont plus acides que celles formées sur les aérosols marins. Ces mesures montrent clairement l'importance de la dépendance en taille des propriétés chimiques des gouttes et la nécessité de sa représentation pour comprendre la physico-chimie atmosphérique en présence de nuage.

Ogawa et coll. (1999) échantillonnent des nuages et de la pluie sur un site montagneux au nord du Japon durant l'été. Les concentrations chimiques des ions majoritaires et les valeurs de pH des échantillons récoltés sont ensuite mesurées. Un appareil de mesures présent sur le site permet également de connaître le diamètre moyen des gouttes nuageuses. Pour ces mesures, l'eau nuageuse est plus acide que l'eau de pluie. De plus, les concentrations des ions majoritaires spécialement de l'ion nitrate et de l'ion sulfate sont beaucoup plus élevées dans l'eau nuageuse que dans l'eau de pluie. Ces deux ions sont responsables de l'acidification de l'eau nuageuse. Ogawa et coll. (1999) examinent également les concentrations des ions majoritaires dans l'eau nuageuse en fonction du diamètre moyen mesuré sur une période de mesures de deux jours en présence d'un strato-cumulus. Le diamètre moyen varie de 11 à 20  $\mu\text{m}$ . Pour tous les ions, leurs concentrations diminuent quand le diamètre moyen des gouttes augmente. De plus, les pentes de ces dépendances en fonction du diamètre moyen sont différentes selon les ions. Ogawa et coll. (1999) suggèrent que ces différences de pente reflètent les différences entre les mécanismes d'incorporation de ces espèces chimiques dans les gouttes.

Classiquement les mesures de la dépendance à la taille des gouttes des concentrations chimiques essentiellement des ions majoritaires montrent une décroissance quand la taille augmente aussi bien dans la pluie (Bächmann et coll., 1992), dans les nuages de type orographique (Schell et coll., 1997a), de type strato-cumulus (Ogawa et coll., 1999) mais surtout dans les brouillards (Tenberken et Bächmann, 1998 ; Collett, Jr. et coll., 1999 et

Ogren et coll., 1992 pour les solutés). Cependant, plusieurs mesures des concentrations chimiques des gouttes de nuages ou de brouillard en fonction de leur taille indiquent que les petites gouttes sont plus concentrées que les plus grosses en ions provenant du mode d'accumulation des aérosols et les grosses gouttes en ions provenant du mode des grosses particules (Collett, Jr. et coll., 1993 ; Bator et Collett, Jr., 1997) indiquant que le nuage conserve la signature du spectre d'aérosols initial. Les résultats obtenus avec le CVI amènent également à la même conclusion (Nonne et coll., 1988b ; Noone et coll., 1990). Dans l'ensemble, ces résultats ont été obtenus avec des impacteurs à deux étages ou encore avec deux CVI ne permettant d'échantillonner que deux classes de gouttes. Les mesures plus récentes des campagnes CHEMDROP (Fuzzi et coll., 1998) et ACE-2 HILLCLOUD (Bower et coll., 2000) durant lesquelles les concentrations chimiques dans les gouttes de nuages sont déterminées pour au moins cinq classes de gouttes montrent des comportements de la dépendance en taille des gouttes des concentrations chimiques beaucoup plus complexes. De plus, en général, les espèces chimiques analysées sont surtout les ions majoritaires qui proviennent forcément en grande partie des noyaux de condensation nuageuse, les mesures de Collett, Jr. (1999) comprenant d'autres espèces chimiques montrent des comportements différents selon les espèces. Finalement, ces comportements complexes montrent que la composition chimique des gouttes de nuage dépend de plusieurs processus aussi bien microphysique que chimique.

De plus, les résultats de ces diverses campagnes montrent également les limitations des informations données par les mesures actuelles de la composition chimique des nuages et des aérosols. Les espèces analysées sont en nombre limitées ne permettant pas d'avoir une vue d'ensemble de la réactivité chimique du système et la plupart du temps (typiquement les mesures effectuées avec un impacteur), les mesures obtenues sont des mesures intégrés dans le temps masquant les processus ayant des temps caractéristiques inférieurs au temps d'échantillonnage ce qui est le cas aussi bien des processus physico-chimiques que microphysiques en général. Dans cette optique, la modélisation devient un outil indispensable à une compréhension plus détaillée et individualisée des phénomènes physico-chimiques et microphysiques liés à la chimie multiphase. Les modèles vont permettre d'intégrer les diverses connaissances aussi bien théoriques qu'expérimentales et par suite représenter un outil de synthèse idéal permettant d'étudier les interactions des processus impliqués dans la chimie multiphase. Plusieurs modèles de chimie multiphase couplés à des modèles de microphysique ont été développés dans ce but, ils sont présentés maintenant en indiquant leurs principaux apports à la compréhension de la chimie multiphase.

#### 2.4. Les modèles couplés de chimie multiphase et de microphysique

Durant ces dernières années, plusieurs modèles de chimie multiphase prenant en compte la microphysique des nuages ont été développés afin d'étudier les processus chimique et physique déterminant les concentrations chimiques dans les gouttes mais aussi pour étudier la modification du spectre d'aérosol par les nuages.

Les premiers modèles de chimie multiphase prenant en compte l'évolution du nuage sont des modèles très simples à une dimension qui prescrivent l'évolution du nuage et ne prennent donc pas en compte les processus microphysiques. Le modèle développé par Hong et Carmichael (1983) est un modèle à une dimension simulant un nuage convectif précipitant avec entraînement d'air depuis la couche limite dans le nuage et depuis le nuage vers la troposphère libre. La microphysique est prescrite de façon extrêmement simple par le rayon des gouttes, le contenu en eau liquide, l'intensité de la pluie, le vent vertical, l'épaisseur du nuage et sa section horizontale qui sont données en entrée du modèle. La chimie gazeuse prend en compte uniquement les réactions de l'ozone, du soufre et des NO<sub>x</sub> par trois constantes de réactions et la chimie aqueuse se résume à l'oxydation du S(IV) par l'ozone, le

peroxyde d'hydrogène et par l'oxygène catalysé par le manganèse. Les échanges entre les gaz et les gouttes sont représentés par un coefficient de transfert de masse pour le dioxyde de soufre, l'ammonium, l'ozone, les NO<sub>x</sub>, l'acide nitrique, le dioxyde de carbone et le peroxyde d'hydrogène. Walcek et Taylor (1986) présentent également un modèle à une dimension simulant un nuage convectif non précipitant. Ce modèle prédit la variation verticale de la température, de la pression, du contenu en eau liquide et de l'entraînement d'après une paramétrisation semi-empirique des nuages convectifs fondée sur des observations. Seuls les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse et l'oxydation du S(IV) dans les gouttes par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, l'oxygène catalysé par Fe et Mn, MHP et PAA (acide peroxy-acétique) sont considérés. Le modèle développé par Hough (1987) est un modèle de nuage orographique se formant sur une montagne ou un plateau. L'évolution du nuage est représentée de façon simplifiée par l'évolution temporelle de la température et du contenu en eau liquide selon une fonction sinusoïdale. La densité des gouttes, la vitesse du vent horizontale, la hauteur de mélange et le taux de déposition des gouttes sont prescrits. La chimie en phase gazeuse comprend la chimie des HO<sub>x</sub>, des NO<sub>x</sub>, des NO<sub>y</sub> et des COVs et prend en compte le dépôt sec. La chimie en phase aqueuse comprend l'oxydation du S(IV) par le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et l'oxygène par catalyse du fer et du manganèse mais aussi de façon simplifiée par les radicaux, l'oxydation de façon similaire au S(IV) du N(III) et également l'équilibre entre le formaldéhyde, l'ion bisulfite et HMSA. Les échanges entre les deux phases sont représentés par la cinétique de transfert de masse. Tout ces modèles ont pour but d'étudier l'importance relative des voies d'oxydation du S(IV) en phase aqueuse et donc le phénomène d'acidification des nuages : que ce soit d'un point de vue chimique ou microphysique, ces modèles restent très limités.

Par la suite, plusieurs modèles utilisant des paramétrisations de la microphysique globale de type Kessler (Kessler, 1969) ou semi-spectrale fondée sur les travaux de Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d) à une, deux ou trois dimensions ont été développées. Nair et Peters (1989) présentent un modèle de nuage convectif à une dimension avec un profil vertical du vent parabolique d'abord montant pour simuler la formation du nuage, puis descendant pour simuler sa dissipation. Ce modèle considère trois catégories d'eau : l'eau nuageuse, l'eau de pluie et la neige et utilise la paramétrisation microphysique de Kessler qui comprend les processus d'autoconversion, d'accrétion et de sédimentation mais également une paramétrisation des processus de congélation et de givrage. Les mécanismes chimiques inclus dans ce modèle sont des mécanismes gazeux et aqueux axés sur la chimie du soufre relativement complet avec la prise en compte de la cinétique du transfert de masse pour représenter les échanges entre la phase gaz et les catégories d'eau. Ce modèle a pour but principal l'étude de l'oxydation du S(IV) en S(VI) dans les nuages convectifs. Seigneur et Saxena (1988) présentent un modèle à une dimension en couches qui inclut l'entraînement d'air de la couche de mélange dans le nuage et du nuage dans la troposphère libre, la chute des gouttes de pluie dans le nuage et dans la couche de mélange et la diffusion turbulente. La formation possible de la pluie est représentée par une paramétrisation de type Kessler. Le mécanisme en phase gazeuse représente la photochimie troposphérique typique. Les échanges entre les phases gaz et aqueuse sont contrôlés par l'équilibre de Henry pour les espèces solubles et par la cinétique du transfert de masse pour les espèces peu solubles. Le mécanisme chimique en phase aqueuse est axé principalement sur la chimie du soufre. Ce modèle a essentiellement pour but l'étude de la formation de sulfate dans l'atmosphère dans le cas de nuages de type stratus ou cumulus précipitant ou non. Ce modèle est remis à jour par Seigneur et Wegrecki (1990) avec ajout de l'advection par un vent horizontal moyen. Chaumerliac et coll. (1987) présentent un modèle méso-échelle utilisé en deux dimensions avec paramétrisation de la microphysique quasi-spectrale pour l'eau de pluie selon Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d) permettant une représentation explicite des processus de collision et

de coalescence et également pour l'eau nuageuse permettant une représentation explicite des processus de condensation et d'évaporation et paramétrisé du processus de nucléation (Richard et coll., 1984). Ce modèle considère également le lessivage des aérosols par capture par les gouttes de nuage et de pluie. La chimie incluse est très simple, elle consiste en l'absorption par l'eau nuageuse et l'eau de pluie du  $\text{SO}_2$  et de ces deux principaux oxydants l'ozone et le peroxyde d'hydrogène selon l'équilibre de Henry, suivie de l'oxydation en phase aqueuse du S(IV). Le modèle est appliqué à un scénario d'onde de montagne idéalisé pour deux types de masses d'air : maritime et continentale. Les résultats de ces tests montrent que le processus de nucléation est le plus efficace dans le lessivage par le nuage du sulfate mais durant la formation du nuage, une partie du dépôt humide total de sulfate est dû au lessivage du  $\text{SO}_2$  et à son oxydation ultérieure. Chaumerliac et coll. (1989 ; 1990) présentent le même modèle mais avec traitement par la cinétique du transfert de masse des échanges entre les phases gaz et aqueuse et ajout du  $\text{NH}_3$  et de son lessivage qui va influencer sur le pH des gouttes. Leur résultat indique une acidité très importante dans les gouttes nuageuses avec un transfert de cette acidité dans les gouttes de pluie plus efficace dans le cas d'une masse d'air de type maritime par rapport à une masse d'air de type continental. De plus, ces auteurs concluent que dans le cas d'espèces chimiques très solubles, ce sont plutôt les processus microphysiques qui déterminent leur distribution entre le gaz, le nuage et la pluie alors que pour les espèces moins solubles, c'est la combinaison des processus microphysiques et chimiques. Qin (1992) présente un modèle à une dimension qui simulent la physico-chimie des nuages stratiformes précipitants. Ce modèle inclut la paramétrisation des processus microphysiques de nucléation, de condensation, d'autoconversion, d'accrétion et considère le lessivage des aérosols par capture par les gouttes de pluie et le lessivage des gaz par les gouttes de nuages et de pluie. L'eau est représentée par trois catégories : l'eau vapeur, l'eau nuageuse et l'eau de pluie. La réactivité en phase gazeuse n'est pas considérée et les échanges entre la phase gaz et la phase aqueuse sont représentés pour six espèces : le  $\text{SO}_2$ , l'ozone, le  $\text{NH}_3$ , l'acide nitrique, le peroxyde d'hydrogène et le  $\text{CO}_2$ . Pour les gaz solubles, c'est l'équilibre de Henry qui détermine leur distribution entre les phases gaz et aqueuse, pour les autres, c'est la cinétique du transfert de masse. La réactivité dans la phase aqueuse se résume à l'oxydation du S(IV) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Les principaux résultats de ce modèle sont : les valeurs du pH sont plus basses dans l'eau nuageuse que dans l'eau de pluie, comparé au lessivage par la pluie sous le nuage, le lessivage à l'intérieur du nuage est plus efficace. Grégoire et coll. (1994) présentent un modèle eulérien de convection nuageuse à deux dimensions incluant une représentation paramétrisée de la microphysique de type Kessler comprenant deux catégories d'eau liquide, l'eau nuageuse et l'eau de pluie et intégrant les processus d'autoconversion, d'accrétion, de sédimentation et d'évaporation totale. Le mécanisme chimique inclut dans ce modèle comprend la chimie en phases gazeuse et aqueuse pour un milieu propre (limité en C1) selon des mécanismes réactionnels réduits avec prise en compte de la cinétique du transfert de masse pour les échanges entre les phases gaz et aqueuse. Ce modèle retrouve le résultat classique de la production d'acide formique en phase gazeuse due à sa production en phase aqueuse suivie de son dégazage pour des pHs acides. D'autres résultats plus intéressants concernent l'effet de la redistribution des espèces chimiques par les processus microphysiques. Grégoire et coll. (1994) montrent que si l'évaporation est une source pour la phase gazeuse, l'autoconversion, l'accrétion et la sédimentation représentent des puits. De plus, les ordres de grandeur de cette source et de ces puits varie avec la solubilité de l'espèce : pour les gaz peu solubles, l'autoconversion et l'accrétion prédominent alors que pour les gaz solubles, c'est plutôt l'évaporation et la sédimentation. Audiffren et coll. (1996) sur la base du même modèle que Chaumerliac et coll. (1987) avec le scénario d'onde de montagne introduisent dans ce modèle les mécanismes réactionnels présentés dans Grégoire et coll. (1994). Leurs résultats montrent qu'un modèle de

chimie surestime l'effet de la chimie aqueuse et du lessivage des gaz par rapport à un modèle incluant la prise en compte d'un nuage polydispersé (comprenant des gouttes de différentes tailles). Les résultats prenant en compte le nuage polydispersé montrent des déviations par rapport à la loi de Henry dans l'eau nuageuse au sommet et à la base du nuage en partie dues à la conversion de l'eau nuageuse en eau de pluie y compris pour des espèces solubles souvent considérées à l'équilibre de Henry.

Parallèlement, des modèles de type parcelle d'air utilisant une représentation spectrale de la microphysique ont également été développés. Parmi ces modèles, le modèle MONSTER (Model Of Nitrogen and Sulfur Trends in an Extended Reaction Scheme) a été développé sur la base du modèle de Bower et coll. (1991) initialement pour modéliser la chimie multiphase et la microphysique dans les nuages orographiques formés au-dessus du sommet du Great Dun Fell en Angleterre. Ce modèle est un modèle de parcelle d'air adiabatique de condensation/évaporation qui suit une trajectoire dynamique au-dessus d'une colline. L'atmosphère du modèle au-dessus de la colline est divisée en trois couches, la première représentant la couche limite turbulente a une stabilité neutre, la deuxième est stable et la troisième est moins stable. Le spectre d'aérosols initial représente deux types d'aérosols composés d'une part de chlorure de sodium représentatif d'un spectre d'origine maritime et d'autre part de sulfate d'ammonium représentatif d'un spectre d'origine continentale. La taille et la concentration des embryons de gouttes sont calculés par la théorie de Köhler pour une humidité relative de 99%. Le spectre obtenu est utilisé pour initialiser le modèle et consiste en huit catégories maritimes et en six catégories continentales. Toutes les catégories ne deviendront pas activées dans l'ascension ultérieure de la parcelle. Remarquons ici que le spectre d'aérosols peut bien sûr être modifié et/ou complexifié. Le modèle inclut la prise en compte possible de l'entraînement homogène d'air sec au-dessus du sommet du nuage. Le modèle chimique est activé quand le contenu en eau liquide dépasse le seuil de  $0.01 \text{ g/m}^3$  et dans les gouttes ayant un rayon supérieur à  $0,5 \mu\text{m}$ . Initialement, dans Bower et coll. (1991), la chimie se limitait à l'oxydation du S(IV) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse avec la prise en compte des échanges entre les phases gazeuse et aqueuse du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone, du dioxyde de soufre, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique et du dioxyde de carbone par transfert de masse. Ce mécanisme chimique est ensuite étendu par Sander et coll. (1995) pour inclure la chimie de nuit en phase gazeuse, les espèces gazeuses ajoutées sont : l'acide formique, l'acide acétique, les  $\text{NO}_x$ , le radical nitrate,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_2$  et l'oxygène, seul les  $\text{NO}_x$ , l'ozone, le radical nitrate et  $\text{N}_2\text{O}_5$  sont réactifs en phase gazeuse. Toutes les espèces gazeuses sont susceptibles d'être lessivés par les gouttes sauf le NO. Dans la phase aqueuse, le mécanisme réactionnel est étendu à l'oxydation du S(IV) par l'oxygène qui est représentée sous la forme d'une chaîne radicalaire catalysée par le radical nitrate, l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et le radical Cl, les interactions entre les espèces soufrées et azotées sont également ajoutées. Ce modèle a permis toute une série de résultats sur la chimie multiphase dans un modèle microphysique de condensation/évaporation spectrale. A l'origine, Bower et coll. (1991) utilisent ce modèle sur un scénario théorique et montrent que pour les gouttes formées sur les aérosols maritimes, le pH est plus basique que pour celles formées sur les aérosols d'origine continentale ce qui entraîne une augmentation de la production de sulfate dans ces gouttes due à l'oxydation du S(IV) par l'ozone. Bower et Choularton (1993) utilisent également le modèle d'origine pour étudier les effets de la chimie aqueuse sur le changement du spectre des aérosols après évaporation du nuage. Leurs résultats montrent que la chimie aqueuse implique un spectre d'aérosols bimodal à la sortie du nuage dû à une addition de masse de sulfate aux aérosols qui ont été activés, cet effet étant plus efficace pour les plus petits aérosols activés. Ces aérosols seront par la suite activés plus facilement pour une sursaturation plus faible que lors de leur premier passage dans un nuage. Bower et coll. (1995) utilisent la première version du modèle MONSTER pour étudier la conversion de

l'ammoniaque (gaz) en ammonium (aérosols) dans un nuage orographique auquel il ajoute le dépôt sec et le dépôt humide de l'ammoniaque. Ils effectuent plusieurs simulations en faisant varier les conditions initiales en phase gazeuse du dioxyde de soufre et de l'ammoniaque. Leurs résultats montrent que la quantité d'ammoniaque lessivée par le nuage augmente avec l'acidité du nuage. De plus, la proportion d'ammoniaque convertie en ammonium dans les aérosols après évaporation du nuage dépend de la source de l'acidité du nuage et de sa capacité à former des sels d'ammonium stables, la présence d'acide nitrique par exemple va plus facilement former des sels d'ammonium stables. Sander et coll. (1995) qui ont étendu le mécanisme chimique utilisent le modèle MONSTER pour étudier la chimie de nuit dans un nuage orographique avec une microphysique spectrale dans des conditions typiques du site de Great Dun Fell en Angleterre. Leurs résultats indiquent que la dépendance en taille de la concentration aqueuse d'une espèce chimique donnée dépend de son origine. Ainsi, les espèces qui ont pour origine principale la phase gazeuse ont des concentrations aqueuses qui augmentent quand la taille des gouttes diminue. Un comportement inverse est observé pour les espèces qui ont pour origine principale la phase aérosol. Le premier effet est dû au temps d'équilibre plus long entre les phases pour les grosses gouttes et le deuxième au fait que les petites gouttes sont diluées plus vite par condensation que les grosses. Colvile et coll. (1994) utilisent le modèle MONSTER appliquée à un cas mesuré durant l'expérience à Kleiner Feldberg en Allemagne en 1990. Le but de cet exercice de modélisation n'est pas une comparaison directe avec les mesures mais de calculer les paramètres qui ne sont pas accessibles par la mesure et d'aider à l'interprétation du jeu de données. Les résultats de ces simulations montrent que les espèces solubles qui se dissocient de manière importante en solution n'atteignent pas l'équilibre de Henry à cause du temps de vie trop court des gouttes excepté dans les petites gouttes qui ont un temps de vie plus long. Les déviations par rapport à la loi de Henry observées semblent pouvoir s'expliquer en partie par les résultats du modèle qui montrent que les gaz peu solubles peuvent atteindre l'équilibre de Henry dans chaque goutte mais pas dans le nuage intégré à cause de la dépendance en taille des gouttes du pH. Wells et coll. (1997) utilisent le modèle MONSTER pour analyser le bilan des espèces azotées dans un nuage orographique échantillonné durant l'expérience au Great Dun Fell en Angleterre durant les mois d'avril et mai 1993. L'événement nuageux choisi correspond à une masse d'air pollué. Pour effectuer cette simulation la prise en compte des coefficients d'activité dans les gouttes qui s'évaporent pour redevenir des aérosols est introduite dans le modèle. Cet ajout des coefficients d'activité permet de considérer la chimie dans les gouttes qui s'évaporent, ces gouttes ayant une force ionique non négligeable. Ceci permet une meilleure représentation du phénomène de dégazage de l'ammoniaque à l'évaporation du nuage observé par les mesures surtout dans le cas d'eau nuageuse acide. La conclusion générale de cette étude est que la chimie en solution non idéale dans les gouttes qui s'évaporent peut conduire à un dégazage d'ammoniaque. Wells et coll. (1998) utilisent la même version de MONSTER avec prise en compte de la chimie non idéale dans les gouttes qui s'évaporent pour étudier l'interaction de l'ammoniaque avec les nuages en effectuant plusieurs simulations dont les conditions initiales représentent plusieurs cas de figure. Le premier cas représente un cas de pollution faible sans entraînement. Dans ce premier cas, à l'évaporation du nuage, l'ammoniaque dégaze et les petits aérosols perdent plus d'ammoniaque que les gros. Le deuxième cas est un cas modérément pollué avec entraînement pour lequel la voie d'oxydation principale du S(IV) est le peroxyde d'hydrogène. Dans ce cas, la production de sulfate plus importante dans les petites gouttes implique que l'ammoniaque est fixée sur les petits aérosols pour neutraliser l'acidité, le nuage et la production de sulfate ont alors redistribué l'azote réduit dans la phase aérosol des gros vers les petits aérosols. Dans le troisième cas, l'entraînement n'est pas considéré et la voie d'oxydation majoritaire du S(IV) est l'ozone. Dans ce dernier cas, les conclusions sont



identiques au cas précédent mais avec une quantité de sulfate produit par la chimie aqueuse plus faible. Récemment, Bower et coll. (1999) ont repris ce modèle pour étudier la modification du spectre d'aérosols après plusieurs passages dans un strato-cumulus simulés par plusieurs nuages orographiques successifs. Le mécanisme chimique utilisé est celui d'origine donné par Bower et coll. (1991). Les spectres d'aérosols initiaux sont déduits de plusieurs mesures effectuées à Kleiner Feldberg en Allemagne, à Great Dun Fell en Angleterre et au-dessus des côtes californiennes en avion. La fraction soluble et la composition chimique des aérosols sont prescrites. Ces simulations montrent que la chimie en phase aqueuse entraîne la production d'un spectre d'aérosol bimodal dès le premier passage dans le strato-cumulus ce qui rejoint les conclusions de Bower et Choularton (1993). Bower et coll. (1999) utilisent ces résultats pour proposer une paramétrisation du changement du spectre d'aérosol dû à ces passages successifs dans un strato-cumulus qui est testé dans un GCM. Finalement, le modèle MONSTER est surtout intéressant pour étudier les interactions entre la chimie aqueuse et la composition des aérosols et reste limité par la non prise en compte des processus de collision et de coalescence et par sa chimie assez simple.

D'autres modèles de type parcelle d'air utilisant une représentation spectrale des aérosols et des gouttes ont également été développés. Le modèle de Flossmann et coll. (1985) est un modèle de parcelle d'air qui prend en compte de la microphysique détaillée : les fonctions de densité sont subdivisées en 69 catégories de taille gouttes et en 81 catégories de taille d'aérosols. Tous les processus microphysiques sont traités de manière détaillée : la nucléation, la condensation et l'évaporation, la collision et la coalescence, la sédimentation et également la possible rupture des grosses gouttes. Le lessivage de deux catégories ou plus d'aérosols est inclus dans le modèle. Le lessivage d'un gaz trace a été également inclus dans le modèle dans Flossmann et coll. (1987), les échanges de ce gaz entre la phase gazeuse et les gouttes étant paramétrisés par la cinétique de transfert de masse. Le modèle permet de suivre la masse d'aérosols et de gaz lessivés dans chaque catégorie de gouttes. Ce modèle a été également développé dans le cadre d'un modèle dynamique à deux dimensions (Flossmann et Pruppacher, 1988) fondé sur le modèle dynamique à trois dimensions développé par Clark (1977, 1979). Dans Flossmann et coll. (1987), le modèle de parcelle d'air est utilisé pour étudier la redistribution du sulfate dans les gouttes provenant à la fois d'aérosols composés de sulfate d'ammonium et de l'oxydation dans les gouttes du dioxyde de soufre lessivé par les gouttes. L'oxydation du S(IV) dans les gouttes est représentée par une constante de réaction unique impliquant une relation linéaire entre le S(IV) et le S(VI). Cette étude amène plusieurs conclusions importantes : la collision et la coalescence entraînent une redistribution de la masse de sulfate provenant des aérosols et du gaz avec la masse la plus importante contenue dans les grosses gouttes, ce dernier effet est dû au lessivage du SO<sub>2</sub> et à son oxydation en S(VI) dans les gouttes ; pour les concentrations typiques de l'atmosphère en SO<sub>2</sub> et en sulfate d'ammonium, le lessivage du SO<sub>2</sub> est le processus dominant dans le lessivage du sulfate, cette prédominance dépendant des concentrations actuelles de ces espèces dans l'air, du temps de vie des gouttes et du taux d'oxydation du S(IV) en S(VI) dans les gouttes. Dans Flossmann et coll. (1994), le même type d'étude est réalisé mais dans le cadre du modèle dynamique à deux dimensions pour un nuage convectif précipitant chaud. De plus, deux catégories d'aérosols sont considérées, le sulfate d'ammonium et le chlorure de sodium, et le lessivage par les gouttes de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène ainsi que leur réaction d'oxydation avec le S(IV) ont été ajoutés. Ces résultats montrent que pour le sulfate total lessivé ou produit dans le nuage durant la durée totale de la simulation, 87% provient du lessivage des aérosols par nucléation, 6% provient du lessivage des aérosols par impaction sous la base du nuage, 7% provient de l'oxydation du S(IV) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et seulement 0,2% de l'oxydation du S(IV) par l'ozone. Cependant, la quantité de sulfate contenu dans la pluie moyennée en temps et en espace provenant de l'oxydation du S(IV) correspond à la moitié du sulfate provenant du

lessivage des aérosols. Wurzler et coll. (1995) utilisent ce modèle dans le cadre dynamique de la parcelle d'air. Ils considèrent trois catégories d'aérosols : le sulfate d'ammonium, le chlorure de sodium et le nitrate de sodium et le gaz considéré est cette fois-ci l'acide nitrique. Leurs conclusions quant à la redistribution du nitrate provenant du lessivage du gaz ou des aérosols sont identiques à celles de Flossmann et coll. (1987) concernant la redistribution du sulfate : la masse la plus importante de nitrate est contenue dans les plus grosses gouttes. Ceci est dû au lessivage principalement par nucléation des aérosols de nitrate de sodium qui ont des rayons supérieurs à  $1\mu\text{m}$  et forment donc par activation de grosses gouttes. De plus, contrairement au sulfate, le nitrate provenant du lessivage du gaz est majoritaire dans les petites gouttes à cause de la grande solubilité de l'acide nitrique. Le modèle développé originellement par Flossmann et coll. (1985) permet une représentation très détaillée de la microphysique beaucoup plus complète que le modèle MONSTER par exemple qui ne considère que la condensation/évaporation. Cependant du fait de sa complexité dans la représentation des processus microphysiques, les processus chimiques restent extrêmement simplifiés : pas de réactivité gazeuse, seulement l'oxydation du S(IV) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et l'ozone dans les gouttes. On peut cependant retenir des diverses études citées et effectuées avec ce modèle l'importance des processus de collision et de coalescence dans la redistribution des espèces chimiques dans l'eau liquide.

D'autres modèles de parcelles d'air ont été développés avec prise en compte de façon plus ou moins complexe et complète des processus microphysiques et chimiques au sein des nuages. Seidl (1989) présente un modèle de parcelle d'air adiabatique s'élevant avec une vitesse constante et contenant 60 catégories de taille d'aérosols avec une humidité relative initiale de 60%. Le rayon d'équilibre de chaque catégorie d'aérosols selon l'humidité est calculé puis quand les aérosols sont activés, les gouttes croissent par condensation. Le spectre d'aérosols initial provient de mesures et est constitué de divers ions dans sa partie solubles et d'une partie insoluble contenant des composés carbonés et des métaux de transition. Les gaz considérés dans cette étude sont l'ammoniaque, le dioxyde de soufre, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le dioxyde de carbone. Dans une première simulation, tous ces gaz sont considérés à l'équilibre de Henry dans les gouttes et dans une deuxième la limitation due au transfert de masse pour l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et le soufre sont considérés pour calculer le taux de changement du S(IV) dans les gouttes. La réactivité aqueuse se limite à l'oxydation du S(IV) par l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène catalysé par les métaux de transition (Fe et Mn). La concentration en taille des gouttes des ions et des métaux résultant de ces simulations montrent des concentrations plus faibles dans les petites gouttes et plus grandes dans les grosses gouttes. Ces résultats montrent également une production de sulfate due à la réactivité en phase aqueuse équivalente à la masse de sulfate provenant initialement des aérosols. De plus, dans les grosses gouttes moins acides, la production du sulfate est limitée par la diffusion en phase gazeuse de l'ozone et du dioxyde de soufre. La conclusion générale de cette étude souligne la nécessité de la prise en compte de la cinétique du transfert de masse. Ayers et Larson (1990) ont aussi développé un modèle de parcelle d'air pour simuler un stratus marin l'hiver. Les processus microphysiques considérés sont la nucléation et la condensation/évaporation. La distribution initiale des aérosols est bimodale et est distribuée selon 60 catégories : les petits aérosols sont constitués de sulfate et les gros de sels marins. L'humidité relative initiale est de 99%. Les gaz pris en compte sont le dioxyde de soufre, l'ammoniaque, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène qui sont considérés à l'équilibre de Henry avec correction par les coefficients d'activité si nécessaire. La réactivité dans les gouttes se limite à l'oxydation du S(IV) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Les conclusions générales de cette étude soulignent la forte dépendance en taille des gouttes des concentrations chimiques et comme conséquence, l'importance de l'oxydation du S(IV) par l'ozone due à la dépendance de la valeur du pH à la taille des gouttes. Hegg (2000) utilise le

modèle de Ayers et Larson (1990) pour étudier l'impact de la présence d'acide nitrique et d'ammoniaque en phase gazeuse sur les processus microphysiques dans les nuages. Le modèle comprend dorénavant la formation possible de pluie et la présence l'acide nitrique en phase gazeuse et son lessivage par le nuage ont été ajoutés. Deux simulations, pour un cas maritime et continental sont effectués. L'effet de la force ionique dans les aérosols non activés est considéré par la prise en compte de coefficients d'activité. Ainsi la chimie aqueuse et l'absorption des gaz par les aérosols humides sont considérées. Dans tous les cas, le mode d'accumulation est composé d'aérosols acides et le mode des grosses particules quand il est présent d'aérosols basiques. Les conclusions les plus intéressantes sont tirées du cas maritime qui montrent une influence négligeable de l'acide nitrique pour les aérosols acides examinés dans cette étude et un effet significatif de l'ammoniaque sur l'activation des particules d'aérosols dans les nuages. Roelof (1992) présente un modèle de parcelle d'air comprenant l'entraînement des aérosols sec dans le nuage, la nucléation, la condensation/évaporation et la collision et la coalescence. Ce modèle est appliqué à un milieu continental avec des aérosols initial composé d'un mélange interne d'une partie soluble de sulfate d'ammonium et d'une partie insoluble de silicate. Les gouttes ont des tailles comprises entre  $0,2\mu\text{m}$  et  $2000\mu\text{m}$  de rayon, leur distribution en taille des divisé en 100 catégories suivant une échelle logarithmique. Les gaz considérés sont le dioxyde de soufre, l'ammoniaque, l'acide nitrique, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse sont pris en compte par la cinétique du transfert de masse. La chimie dans la phase gazeuse et dans les aérosols non activés n'est pas considérée. Dans la phase aqueuse, seule l'oxydation du S(IV) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est prise en compte. Cette étude indique, à la base du nuage, des concentrations dans les gouttes qui augmente avec leur taille pour des rayons entre 3 et  $10\mu\text{m}$ . Ce modèle prédit aussi une production significative de sulfate par la réactivité en phase aqueuse dans les gouttes de rayon supérieur à  $10\mu\text{m}$ . A cause des processus de collision et de coalescence, la concentration de sulfate provenant des aérosols dans les gouttes ayant des rayons supérieurs à  $20\mu\text{m}$ , qui collectent des quantités significatives de petites gouttes moins diluées, est trouvée comme augmentant avec la taille des gouttes. Müller et Mauersberger (1994) présentent un modèle chimique pour lequel les paramètres météorologiques et chimiques du milieu environnemental sont prescrits. Ce modèle inclut un schéma microphysique détaillé spectral comprenant la nucléation, la condensation, la collision et la coalescence et la possible rupture des grosses gouttes. La chimie en phase gazeuse est négligée mais les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse du dioxyde de carbone, du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone, de l'acide chlorhydrique, du dioxyde de soufre, de l'acide nitrique et de l'ammoniaque suivant la théorie de la cinétique du transfert de masse sont considérés. Les réactions en phase aqueuse se limitent à l'oxydation du S(IV) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Le spectre d'aérosols initial est un mélange interne composé de 5% de chlorure de sodium, de 15% de sulfate d'ammonium, et de 80% de matériaux insolubles. Cette composition chimique est considérée uniformément répartie dans la population d'aérosols. Le possible lessivage des aérosols interstitiels est considéré. Cette étude indique que les gouttes de tailles différentes ont des concentrations chimiques en solutés différentes. Cette inhomogénéité spectrale dans la composition chimique des gouttes est alors déterminée par la nucléation et par les autres processus microphysiques dans une moindre mesure et est modifiée par la réactivité chimique dans les gouttes. Tous les modèles décrits pour l'instant dans ce paragraphe négligent la réactivité dans la phase gazeuse ce qui semble être une hypothèse très réductrice. Quelques modèles autres que le modèle MONSTER déjà discuté incluent de la microphysique spectrale et de la chimie dans la phase gazeuse et aqueuse. Pandis et coll. (1990) présentent un modèle de ce type. Ce modèle considère les processus microphysiques de nucléation et de condensation/évaporation. Il inclut également les évolutions des aérosols par coagulation et due aux processus microphysiques pour 18

espèces dans la phase aérosol. Il considère un mécanisme chimique en phase gazeuse décrivant la chimie complexe des COV, des NO<sub>x</sub> et du SO<sub>2</sub> en atmosphère polluée et un mécanisme chimique en phase aqueuse incluant la chimie du soufre, des carbonates, des HO<sub>x</sub>, du chlore, des nitrites et des nitrates et de la chaîne d'oxydation du méthane décrit dans Pandis et Seinfeld (1989). Les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse sont pris en compte par la cinétique du transfert de masse. Pour le cas d'un brouillard, leurs résultats indiquent qu'à son stade maximum de développement, la masse de solutés augmente avec la taille des gouttes pour des gouttes de diamètre supérieur à 10 µm avec des différences maximales à ce stade, ces différences sont ensuite moins importantes quand le brouillard se dissipe. En ce qui concerne les concentrations chimiques, le modèle indique que les gouttes sur lesquelles le plus d'eau liquide condense, sont enrichies en sulfate. Ce pic de sulfate est conservé après l'évaporation du nuage et est dû à la conversion aqueuse du S(IV) en S(VI). Un comportement similaire est observé pour l'acide nitrique à la différence qu'il est produit dans la phase gazeuse et qu'il est lessivé par les gouttes qui portent le plus d'eau liquide. En résumé, les chimies gazeuse et aqueuse ont un effet non uniforme sur la distribution spectrale des gouttes et tendent à diminuer les différences de concentrations en masse de solutés entre les gouttes de différentes tailles dues aux processus de nucléation et de condensation. Les modèles développés par Bott et Carmichael (1993) puis par Bott (1999) prennent aussi en compte de la chimie gazeuse, aqueuse et de la microphysique spectrale. Le premier modèle est un modèle de dynamique de brouillard radiatif à une dimension et le deuxième est un modèle dynamique de stratus marin à une dimension. Les processus microphysiques considérés sont la nucléation et la condensation/évaporation ainsi que la sédimentation. Le spectre d'aérosols initial est divisé en 40 catégories en taille et le spectre de gouttes en cinquante catégories en taille. Le mécanisme chimique en phase gazeuse est un mécanisme condensé relativement complet traitant la chimie des NO<sub>x</sub>, des COV et du SO<sub>2</sub> auquel est ajoutée la chimie du DMS dans le modèle de Bott (1999). Ces modèles incluent la possibilité d'introduire des émissions gazeuses. Le mécanisme chimique en phase aqueuse est une version simplifiée du mécanisme de Jacob (1986) auquel a été ajoutée l'oxydation du S(IV) par l'oxygène catalysée par le Fe et le Mn. La cinétique du transfert de masse est considérée pour les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse. Pour les deux modèles, les spectres de gouttes et d'aérosols interagissent c'est à dire que les aérosols sur lesquelles les gouttes se forment sont suivis dans les gouttes. Pour résoudre la chimie en phase aqueuse, le spectre de gouttes est divisé en trois catégories : les aérosols non activés (inerte, la chimie aqueuse n'est pas considérée), les petites gouttes de rayon compris entre 3 et 15 µm et les grosses gouttes de rayon compris entre 15 et 50 µm. Les échanges entre ces trois catégories dus aux processus microphysiques sont pris en compte. Dans Bott et Carmichael (1993), le spectre d'aérosols initial est un spectre urbain dont la fraction soluble varie linéairement avec la taille diminuant de 70% pour les rayons secs inférieurs à 0,01 µm jusqu'à 40% pour les rayons secs supérieurs à 1 µm. La partie soluble est composée de 0,2% et de 0,02% de Fe et de Mn respectivement et le reste de 1/3 de mole de sulfate d'ammonium et de 2/3 de mole de nitrate d'ammonium. La chimie gazeuse est initialisée pour un milieu urbain et des taux d'émission sont considérés pour certaines espèces. Les résultats de Bott et Carmichael (1993) montrent que les petites gouttes sont plus acides que les grosses gouttes et que la plupart du temps, on trouve des concentrations ioniques plus importantes dans les petites gouttes comparées aux grosses gouttes. De plus, la source de sulfate dans les gouttes due à l'oxydation du S(IV) est significative comparée à la source due au lessivage des aérosols par nucléation. Dans Bott (1999), le spectre d'aérosols initial est composé de la superposition de trois spectres log-normaux et consiste en sulfate d'ammonium pur. Les espèces en phase gazeuse sont initialisées avec des valeurs typiques de la couche limite marine, les émissions du DMS et de l'ammoniaque depuis la surface de l'océan sont considérées. Cette simulation indique qu'à

chaque pas de temps de l'évolution du nuage, la concentration des espèces très solubles est plus élevée dans les petites gouttes que dans les grosses gouttes. Pour les espèces peu solubles, leur concentration suit la distribution du contenu en eau liquide entre les deux catégories de gouttes, comme les grosses gouttes portent une quantité d'eau liquide plus importante que les petites, ces espèces sont donc plus concentrées dans les grosses gouttes. Pour cette simulation de la couche limite marine, le lessivage par nucléation des aérosols est plus efficace dans la production de sulfate en phase aqueuse que l'oxydation du S(IV) dans les gouttes. L'effet du passage dans le nuage sur le spectre d'aérosols restitués après évaporation est la formation d'une structure bimodale dans la distribution des aérosols avec une augmentation en nombre dans le mode d'accumulation et l'apparition d'un minimum local pour des rayons autour de  $0,03\mu\text{m}$ . On constate à nouveau dans les derniers modèles présentés que même si les processus chimiques sont considérés de façon plus réaliste, les discussions portent essentiellement sur les aérosols, sur leur modification par leur passage dans le nuage et sur la composition non uniforme des gouttes de taille différentes due aux processus à la fois chimiques et microphysiques. A partir de ces nombreux modèles présentés ci-dessus, un certain nombre d'études s'est intéressé à regarder les effets de simplification sur la représentation de la microphysique.

Plusieurs études se sont intéressées à comparer des résultats obtenus avec le même modèle mais utilisant une paramétrisation de la microphysique globale, semi-spectrale ou spectrale. Les premières études de ce type, et de loin les plus nombreuses, se sont intéressées essentiellement à la formation de sulfate dans les nuages avec un modèle de microphysique global et un modèle plus spectral. Xing et Chameides (1991) présentent deux modèles à une dimension qui simule la physique et la chimie d'un nuage stratiforme précipitant fondé sur le modèle précédemment présenté dans Xing et Chameides (1990) et par Qin et Chameides (1986). Le premier considère une paramétrisation de type Kessler avec prise en compte de deux catégories d'eau : l'eau nuageuse et l'eau de pluie. Les processus microphysiques pris en compte sont la condensation, l'évaporation, la collision et la coalescence et la sédimentation. Le deuxième modèle simule l'inhomogénéité dans la composition chimique des gouttes de nuage et de pluie en considérant deux catégories distinctes de gouttes nuageuses formées sur des CCN différents et deux catégories distinctes de gouttes de pluie, les processus microphysiques sont les mêmes que pour le modèle précédent. La chimie en phase gazeuse n'est pas considérée, seuls les échanges entre les phases gazeuse et aqueuse de six gaz sont considérés ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ). La chimie en phase aqueuse considère uniquement la conversion du S(IV) en S(VI) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. L'effet de l'inhomogénéité sur la conversion du S(IV) en S(VI) est d'augmenté la capacité de l'ozone à oxyder le S(IV) du fait de l'inhomogénéité du pH entre les deux catégories de gouttes nuageuses. Cet effet entraîne un lessivage plus rapide du  $\text{SO}_2$  par rapport à l'autre modèle dans le cas où la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène est plus faible que celle du dioxyde de soufre. Hegg et Larson (1990) étudient la production de sulfate dans les nuages pour deux représentations microphysiques différentes : une globale et une explicite. Les deux modèles sont des modèles type parcelle d'air adiabatique avec une humidité relative initiale de 100%. Le modèle explicite représente la croissance des gouttes par condensation sur un spectre d'aérosols initial divisé en 75 catégories en taille. Dans les deux modèles, les aérosols initiaux sont composés de sulfate d'ammonium et les gaz présents sont de l'ammoniaque, du dioxyde de soufre, de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène. La réactivité en phase gazeuse n'est pas considérée et en phase aqueuse, seule l'oxydation du S(IV) par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est prise en compte. Pour le modèle de microphysique globale, les gaz sont considérés à l'équilibre de Henry avec leur concentration en phase aqueuse. Pour le modèle explicite, les gaz solubles ( $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{NH}_3$ ) sont considérés à l'équilibre de Henry alors que les espèces moyennement solubles ( $\text{O}_3$  et  $\text{SO}_2$ ) suivent la cinétique de transfert de masse.

La conclusion majeure de cet article est que la source d'erreurs des modèles de microphysique globale est due à la variation du pH des gouttes en fonction de leur taille ce qui entraîne que la réaction de conversion du S(IV) en S(VI) par l'ozone devient importante ce qui n'est pas prédit par les modèles de microphysique globale. Cet effet est surtout important pour des niveaux assez bas de dioxyde de soufre et de peroxyde d'hydrogène. Récemment Gurciullo et Pandis (1998) arrivent à des conclusions identiques. Ils utilisent pour le modèle décrit par Pandis et coll. (1990) déjà détaillé qui comprend un mécanisme chimique développé en phase aqueuse et gazeuse. Dans la version détaillée du modèle, la chimie aqueuse est calculée pour chaque catégorie de goutte. Par contre, dans la version microphysique globale, la chimie aqueuse est calculée pour la moyenne du contenu en eau liquide et de la composition chimique et pour le rayon moyen des catégories de gouttes. Après calcul de la chimie aqueuse, la composition chimique résultante moyenne est redistribuée sur les différentes catégories proportionnellement à la quantité d'eau liquide présente dans chaque catégorie. La distribution initiale des aérosols entraîne la formation de petites gouttes acides et de grosses gouttes plus basiques. Dans les deux cas, aucune différence n'est observée pour la réaction du S(IV) avec le peroxyde d'hydrogène qui ne dépend pas du pH. Cependant, en général, le modèle à microphysique globale sous-estime la production de sulfate. En effet, le pH élevé dans les grosses gouttes à la formation du nuage implique une production rapide de S(VI) par la voie de l'ozone qui entraîne une diminution rapide du pH dans ces grosses gouttes. Plus la différence de pH initial entre les petites gouttes et les grosses gouttes est grande et plus la modèle à microphysique globale va sous-estimer la production de sulfate. Dans le cas où les grosses gouttes restent basiques à cause d'effet tampon, cette sous-estimation va devenir très importante. Cependant, une augmentation de la concentration initiale de l'ammoniaque diminue la différence de pH entre les petites gouttes et les grosses gouttes car l'ammoniaque est lessivée plus efficacement par les petites gouttes. Hoag et coll. (1999) utilisent également le modèle de Pandis et coll. (1990) appliqué à des mesures effectuées dans un brouillard de la vallée de San Joaquin en Californie durant la campagne IMS95. Le modèle détaillé retrouve les mêmes comportements pour le pH et les concentrations ioniques dans les gouttes que les mesures : les petites gouttes sont plus acides que les grosses plutôt basiques et les ions sont enrichis dans les petites gouttes relativement à leur concentration dans les grosses gouttes. Leurs conclusions sont identiques à celles de Gurciullo et Pandis (1998) à savoir que le modèle à microphysique globale sous-estime la formation de sulfate à cause de l'augmentation du taux d'oxydation du S(IV) par l'ozone due à l'hétérogénéité présente entre les populations de gouttes de brouillard de taille différentes dans le cas du modèle détaillé. Toutes ces études arrivent à la même conclusion générale que la représentation de l'hétérogénéité des compositions chimiques des gouttes en fonction de leur taille est indispensable pour modéliser correctement la formation de sulfate dans les gouttes. L'étude de Wurzler et coll. (1998) s'intéresse au lessivage de l'acide nitrique sur la base du modèle parcelle d'air présenté dans Wurzler et coll. (1995) et sur la base du modèle à deux dimensions présenté dans Flossmann et Pruppacher (1988) en utilisant la représentation spectrale de la microphysique et une représentation paramétrisée de type Kessler. Ils effectuent la comparaison de deux représentations de la microphysique en trois étapes : pour la première, le modèle de parcelle d'air sans entraînement est utilisé ; pour la deuxième, l'entraînement est ajouté et pour la troisième, ils utilisent le modèle à deux dimensions. Dans le premier cas, ils trouvent que le modèle paramétrisé sous-estime le lessivage de l'acide nitrique par rapport au modèle spectral à cause du fait que le transfert des gaz dans les gouttes est plus lent pour le modèle paramétrisé. Dans le deuxième cas, le même effet est observé avec un déficit du lessivage encore plus grand de 7 à 70% selon les conditions initiales. En effet, la prise en compte de l'entraînement implique un temps encore plus long pour le modèle paramétrisé pour égaliser le déficit du lessivage des gaz comparé au modèle détaillé. Dans le

dernier cas, le modèle paramétrisé sous-estime le taux précipitation, l'efficacité de lessivage et donc de dépôt humide par rapport au modèle détaillé. Finalement, ces simulations montrent que la représentation de la microphysique de type Kessler n'est pas suffisante pour représenter les interactions entre les processus microphysiques et les processus chimiques au sein d'un nuage en sous-estimant systématiquement le lessivage des polluants par le nuage. L'étude d'Huret et coll. (1994) a pour but d'examiner l'influence de différents schémas microphysiques (de type Kessler, de type Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d) et de type spectral) sur la prédiction du lessivage de gaz non réactifs par les gouttes de nuages et de pluie. Le modèle utilisé est un modèle méso-échelle à deux dimensions appliqué à un scénario d'onde de montagne qui sont décrits dans Chaumerliac et coll. (1987) tout comme la paramétrisation microphysique quasi-spectrale fondée sur les travaux de Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d). Le schéma de microphysique détaillé résout explicitement l'équation stochastique de la coalescence et considère également l'évaporation possible des gouttes de nuage et de pluie et la sédimentation des gouttes de pluie. Les trois schémas sont testés sur un gaz soluble non réactif ni en phase gazeuse, ni en phase aqueuse. Les échanges de cette espèce chimique entre les phases gazeuse et aqueuse sont déterminés par la cinétique du transfert de masse. Cette étude montre une dépendance non linéaire du dépôt humide aux processus microphysiques et chimiques à l'intérieur du nuage. La conclusion principale de cette étude est que le schéma quasi-spectral est un bon compromis entre les schémas globaux de type Kessler et le schéma spectral explicite.

Finalement, une majorité de tous ces modèles restent centrés sur l'évolution des aérosols et de leur modification par leur participation au cycle nuageux et sur la production de sulfate dépendant de la taille des gouttes et le rôle éventuel de l'ammoniac.

## 2.5. Conclusion

Les nuages ont une composition multiforme et complexe liée aux processus microphysiques qui régissent leur formation et leur évolution. Ces processus vont influencer la chimie multiphase puisqu'ils entraînent une composition chimique des nuages qui dépend de la taille des gouttes. L'hétérogénéité de la composition chimique des nuages a été observée lors de plusieurs campagnes de mesures qui utilisent des instruments permettant d'échantillonner les gouttes en fonction de leur taille. Ces mesures restent cependant limitées pour plusieurs raisons : seules quelques espèces chimiques sont analysées, en général les ions majoritaires issues des noyaux de condensation nuageuse et le pH ; les gouttes sont échantillonnées selon des intervalles en taille et les mesures sont intégrées sur des durées assez longues masquant les processus physico-chimiques et microphysiques dont les temps caractéristiques sont inférieurs au temps d'échantillonnage ce qui est souvent le cas. Il apparaît donc indispensable d'utiliser l'outil de modélisation pour intégrer les différents processus influençant la chimie multiphase et comprendre le rôle relatif de tel ou tel processus ou encore les interactions entre ces différents processus. Pour cela, le développement de modèles couplés incluant les processus physico-chimiques et microphysiques est nécessaire. De tels modèles couplant les processus chimiques et microphysiques ont été développés à plusieurs degrés de complexité. Cependant, une majorité de ces modèles restent centrée sur l'étude des aérosols et de leur modification par le nuage et sur la production de sulfate et de sa dépendance à la taille des gouttes. Les résultats de ces modèles peuvent nous aider dans l'orientation du choix des processus à représenter pour simuler correctement la chimie multiphase. En ce qui concerne les processus microphysiques, rares sont les modèles qui prennent en compte les processus de collision et de coalescence mais ils en démontrent cependant la nécessité. Les études théoriques présentées ci-dessus aussi bien que les données des campagnes de mesures s'accordent à montrer une dépendance en taille de la concentration des gouttes. Représenter l'hétérogénéité de la composition des gouttes au moins en

distinguant les petites particules des gouttes précipitantes est par suite nécessaire : c'est sur cette base de discussion que nous avons développé un modèle de chimie multiphase couplé avec un modèle de microphysique prenant en compte les processus de collision/coalescence avec le souci de l'adapter à l'interprétation des mesures de futures campagnes de chimie des nuages.





---

## CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENT ET TESTS D'UN MODELE DE CHIMIE TROPOSPHERIQUE MULTIPHASE

Avant d'envisager le développement d'un modèle de chimie des nuages, considérant l'évolution des processus microphysiques, le modèle chimique a été construit en plusieurs étapes. Les références à partir duquel le modèle a été développé est pour la phase gazeuse le modèle de chimie troposphérique de Madronich et Calvert (1990) et pour le couplage entre la phase gazeuse et aqueuse le modèle d'Audiffren et coll. (1998). La première étape a été de valider les mécanismes réactionnels proposés par ces précédentes études en phase gazeuse. Pour cela, nous avons utilisé le protocole d'intercomparaison d'EUROTRAC (Poppe et coll., 1996). Le modèle d'Audiffren et coll. (1998) fondé sur celui de Madronich et Calvert (1990) considère une chimie gazeuse et aqueuse très simplifiée, le mécanisme aqueux étant dérivé de celui de Lelieveld et Crutzen (1991). Nous avons alors construit un modèle avec une structure semblable à celle du code d'origine dont l'intérêt est de pouvoir s'adapter à n'importe quel milieu environnemental. Le mécanisme réactionnel en phase aqueuse a été développé à partir de celui décrit dans Jacob (1986) qui est un mécanisme explicite. Ainsi, le code multiphase a pu être validé par comparaison directe avec les résultats obtenus par Jacob (1986). Cette étape a consisté en quelques tests qui ont permis d'identifier des sensibilités des résultats chimiques à certains paramètres. Ensuite, le mécanisme réactionnel explicite de Jacob (1986) ainsi que le mécanisme de transfert de masse ont été remis à jour et complété à l'aide des données cinétiques et réactionnelles de la littérature pour aboutir aux mécanismes décrits dans Leriche et coll. (2000a). En parallèle au développement du modèle de chimie, un modèle de microphysique quasi-spectral a été également mis en œuvre sur la base du module de microphysique décrit dans Nickerson et coll. (1986). Après avoir testé ce module de microphysique sur deux cas classiques correspondant à une masse d'air maritime et à une masse d'air continentale, nous avons effectué le couplage entre le module de microphysique et le modèle de chimie multiphase.

### 1. Validation du code en phase gazeuse

#### 1.1. Choix du modèle en phase gazeuse et protocole d'intercomparaison

Le choix du modèle chimique en phase gazeuse s'est porté vers le modèle de chimie atmosphérique de Madronich et Calvert (Madronich et Calvert, 1990) pour différentes raisons. La plus importante est que son mécanisme chimique a l'avantage d'être explicite ce qui a facilité l'introduction de la phase aqueuse. En effet, par exemple dans un mécanisme réduit, les espèces organiques multifonctionnelles sont remplacées par des espèces unifonctionnelles (Stockwell et coll., 1997) et ces espèces de remplacement ont des solubilités différentes pouvant aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur de celle de l'espèce initiale (Sander, 1999a), ce qui fausse la chimie des COVs dans les deux phases. De plus, ce code a déjà servi de base à l'introduction de la chimie aqueuse dans le cadre d'un mécanisme réactionnel simple (Audiffren et coll., 1996 ; 1998). Avant de développer la chimie aqueuse, il est important de valider le mécanisme explicite en phase gazeuse qui sera notre référence par la suite. Nous avons décidé, dans ce but, d'utiliser le protocole d'intercomparaison d'EUROTRAC (Poppe et coll., 1996) mis en place pour comparer douze mécanismes de chimie troposphérique dont la liste est donnée dans la Table 2-1 avec pour chaque modèle le symbole correspondant. Ce protocole a l'avantage de proposer quatre scénarios représentatifs des milieux environnementaux continentaux typiques de la troposphère de l'hémisphère Nord : urbain, rural, troposphère libre et biogénique. Pour chacun de ces scénarios, on dispose de

l'évolution durant cinq jours d'espèces clés au sortir de chacun des modèles de chimie troposphérique en phase gazeuse listés dans le Tableau 2-1. Etant donné que nous souhaitons que notre modèle représente la chimie troposphérique continentale quel que soit le milieu environnemental, le choix de ce protocole nous est apparu judicieux. De plus, les résultats étant donnés pour plusieurs modèles, notre but est juste de vérifier que l'évolution temporelle de nos concentrations clés pour ces quatre scénarios a le même comportement général et reste dans les mêmes gammes de valeurs que celles données dans cette intercomparaison.

Tableau 2-1. Liste des mécanismes chimiques intercomparés dans Poppe et coll., 1996.

Abréviation	Mécanisme	Solveur	Symbole	Référence
EMEP	EMEP MSC-W	Gear (1971)	●	Simpson et coll., 1993
UiB	Université de Bergen	Verwer and Van Loon (1993)	+	Strand and Hov, 1994
IVL	Module chimique IVL	Gear (1971)	☆	Andersson-Sköld, 1995
ADOM	ADOM II	Gear (1971)	Y	Lurmann et coll., 1986
Ruhnke	Schéma de Ruhnke	Schéma d'Euler	X	Ruhnke, 1995
RADM2-IFU	RADM2	Gear (1971)	▲	Stockwell et coll., 1990
RADM2-FZK	RADM2 plus chimie du PAN remise à jour	Hass (1991)	◇	Stockwell et coll., 1990
RADM2-KFA	RAMD2	Schéma d'Euler à pas de temps variable	○	Stockwell et coll., 1990
Euro-RADM	RAMD2 + Carter (1990)	Gear (1971)	□	Stockwell and Kley, 1994
CBM-IV-LOTOS	CBM4	Gear (1971)	■	Gery et coll., 1989 Bultjes, 1992
CBM-4-TNO	CBM4	Gear (1971)	*	Gery et coll., 1989 Stern, 1994
CB4.1	CB4	Gear (1971)	△	Gery et coll., 1989 Milford et coll., 1992

## 1.2. Elaboration du mécanisme chimique en phase gazeuse

### 1.2.1. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme chimique de Madronich et Calvert (1990) décrit les transformations chimiques qui ont lieu dans la troposphère et dans la stratosphère de façon explicite. Il comprend 4930 réactions et 1843 espèces. Les réactions qui ne concernent que la stratosphère n'intéressent pas les objectifs de cette étude, il faut donc dans un premier temps trier ces réactions pour les désactiver. Ce tri a été effectué grâce à la comparaison des mécanismes réactionnels du modèle de chimie stratosphérique REPROBUS (Lefèvre et coll., 1994) et des modèles de chimie troposphérique RADM2 (Stockwell et coll., 1990) et RACM (Stockwell et coll., 1997). L'étape suivante consiste à sélectionner les espèces primaires que l'on veut considérer. Pour cela, on dispose dans le code d'un programme qui, à partir d'une liste de réactifs primaires (ozone, méthane, dioxyde de soufre, etc.), sélectionne dans le mécanisme complet toutes les réactions constituant les mécanismes réactionnels de ces réactifs (réactions de dégradation des espèces primaires, réactions mettant en jeu les espèces secondaires et les radicaux issus de cette dégradation, etc.). A partir de cette sélection, ce programme fabrique un nouveau mécanisme chimique simplifié par rapport au mécanisme complet, ainsi que la liste des espèces impliquées dans ce nouveau schéma réactionnel. Ainsi, ce programme permet de construire des mécanismes réactionnels adaptés aux milieux environnementaux des simulations que l'on veut effectuer. Par exemple, les espèces primaires à considérer seront différentes dans le cadre de milieu urbain et biogénique.

### 1.2.2. Description des scénarios

Les quatre scénarios de l'intercomparaison d'EUROTRAC démarrent à midi heure locale. Chaque simulation dure cinq jours. Les scénarios sont appelés : Land, pour le scénario rural ; Bio, pour le scénario biogénique ; Free, pour le scénario en troposphère libre et Plume/1 pour le scénario urbain. Les paramètres nécessaires aux calculs des taux de photolyse sont donnés dans le Tableau 2-2. Les conditions initiales pour chaque scénario sont données dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-2. Paramètres nécessaires aux calculs des taux de photolyse.

jour	mois	année	latitude	longitude
1	juillet	1985	45°N	0°

Tableau 2-3. Conditions initiales pour chaque scénario.

	Land	Bio	Free	Plume
altitude (km)	0	0	8	0
température(K)	288,15	288,15	236,21	288,15
pression (mbar)	1013,25	1013,25	356,5	1013,25
H <sub>2</sub> O (% v/v)	1	1	0,05	1

Tableau 2-3. Suite

	Land	Bio	Free	Plume
densité (molec/cm <sup>-3</sup> )	2,55.10 <sup>19</sup>	2,55.10 <sup>19</sup>	1,09.10 <sup>19</sup>	2,55.10 <sup>19</sup>
O <sub>3</sub> (ppb)	30	30	100	50
NO (ppb)	0,1	0,1	0,05	0,2
NO <sub>2</sub> (ppb)	0,1	0,1	0,05	0,5
HNO <sub>3</sub> (ppb)	0,1	0,1	0,1	0,1
CO (ppb)	100	100	100	200
CH <sub>4</sub> (ppb)	1700	1700	1700	1700
isoprène (ppb)	0	1	0	0
H <sub>2</sub> (ppb)	500	500	500	500
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppb)	2	2	2	2
HCHO (ppb)	1	1	0	1

Pour le scénario Plume, des émissions sont considérées selon l'inventaire de Derwent and Jenkin (1991) et doivent être ajoutées dans le code de la façon suivante :

$$\frac{dc_i}{dt} = P_i - D_i c_i + E_i \quad (2-1)$$

où :  $c_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$ ,  $P_i$  est le taux de production de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$ ,  $D_i$  est le taux de destruction de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$  et  $E_i$  est le taux d'émission de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$ .

Les émissions sont données dans le Tableau 2-4 en moléc.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>.

Tableau 2-4. Valeurs des émissions pour le scénario Plume.

Espèces	Emissions (moléc.cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
oxyde d'azote	NO 1,1.10 <sup>6</sup>
dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub> 2,2.10 <sup>5</sup>
monoxyde de carbone	CO 2,4.10 <sup>6</sup>
éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 1,022868.10 <sup>5</sup>
propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 1,663056.10 <sup>4</sup>
n-butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 2,401164.10 <sup>5</sup>
i-butane	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> 1,302327.10 <sup>5</sup>

Tableau 2-4. Suite

Espèces		Emissions (moléc.cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
n-pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	7,21254.10 <sup>4</sup>
i-pentane	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,114665.10 <sup>5</sup>
2,3-diméthylbutane	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,482153.10 <sup>4</sup>
hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,2543405.10 <sup>5</sup>
heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	4,768137.10 <sup>4</sup>
octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	5,342109.10 <sup>4</sup>
éthylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,938954.10 <sup>5</sup>
propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4,6647.10 <sup>4</sup>
but-2-ène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,04652.10 <sup>4</sup>
butylène	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6,32268.10 <sup>3</sup>
acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,180233.10 <sup>5</sup>
benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5,14461.10 <sup>4</sup>
toluène	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,872978.10 <sup>5</sup>
m-xylène	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	5,767563.10 <sup>5</sup>
formaldéhyde	HCHO	5,90115.10 <sup>4</sup>
acétaldéhyde	CH <sub>3</sub> CHO	5,36469.10 <sup>3</sup>
propionaldéhyde	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	4,47675.10 <sup>3</sup>
butyraldéhyde	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	2,39325.10 <sup>3</sup>
i-butyraldéhyde	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO	2,130975.10 <sup>3</sup>
valéraldéhyde	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	1,097892.10 <sup>2</sup>
benzaldéhyde	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	8,90742.10 <sup>2</sup>
acétone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	6,9186.10 <sup>4</sup>
méthyl-éthyl-cétone	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	9,50742.10 <sup>4</sup>
méthyl-isobutyl-cétone	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCH <sub>3</sub>	2,336862.10 <sup>4</sup>
méthanol	CH <sub>3</sub> OH	6,27.10 <sup>4</sup>
éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,74469.10 <sup>5</sup>
méthane-chloride	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,37209.10 <sup>4</sup>
méthyl-chloroform	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	2,829021.10 <sup>4</sup>

Etant donné que nous voulons comparer nos simulations avec les résultats de l'intercomparaison d'EUROTRAC, nous avons utilisé le même calcul pour les fréquences de photolyse pour les conditions géographiques données en Tableau 2-2. Les paramètres nécessaires au calcul des fréquences de photolyse sont donnés dans le Tableau 2-5 pour chaque réaction de photolyse.

Tableau 2-5. Valeurs des paramètres nécessaires au calcul des fréquences de photolyse.

Réaction photolytique	X <sup>a</sup> (s <sup>-1</sup> )	Y <sup>a</sup>	Z <sup>a</sup>
O <sub>3</sub> + HV > O <sub>3</sub> P + O <sub>2</sub>	5,36.10 <sup>-4</sup>	0,34764	0,91030
O <sub>3</sub> + HV > O <sub>1</sub> D + O <sub>2</sub>	3,22.10 <sup>-5</sup>	4,45037	0,78028
NO <sub>2</sub> + HV > O <sub>3</sub> P + NO	1,07.10 <sup>-2</sup>	1,01319	0,8333
NO <sub>3</sub> + HV > NO + O <sub>2</sub>	2,74.10 <sup>-2</sup>	0,26226	0,92849
NO <sub>3</sub> + HV > NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> P	2,73.10 <sup>-1</sup>	0,29327	0,92401
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + HV > 2NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> P	3,79.10 <sup>-5</sup>	1,70537	0,80153
HNO <sub>2</sub> + HV > OH + NO	8,96.10 <sup>-4</sup>	0,99438	0,83295
HNO <sub>3</sub> + HV > OH + NO <sub>2</sub>	5,48.10 <sup>-7</sup>	2,86922	0,79561
HNO <sub>4</sub> + HV > HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	3,9.10 <sup>-6</sup>	2,37354	0,7983
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HV > 2OH	7,78.10 <sup>-6</sup>	1,91463	0,7981
MAC <sup>b</sup> + HV > produits	1,36.10 <sup>-5</sup>	2,59915	0,80212
HCHO + HV > H + HCO	4,05.10 <sup>-5</sup>	2,06917	0,80267
HCHO + HV > H <sub>2</sub> + CO	4,92.10 <sup>-5</sup>	1,60973	0,80184
CHOCHO + HV > produits	3,11.10 <sup>-3</sup>	0,55016	0,87921
CH <sub>3</sub> CHO + HV > CH <sub>3</sub> + HCO	5,4.10 <sup>-6</sup>	2,52915	0,79722
CH <sub>3</sub> COCHO + HV > produits	1,85.10 <sup>-3</sup>	0,57967	0,87921
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + HV > produits	1,32.10 <sup>-5</sup>	2,46350	0,79768
CH <sub>3</sub> COCOCH <sub>3</sub> + HV > 2CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub>	1,53.10 <sup>-2</sup>	0,55016	0,88313
CH <sub>3</sub> OOH + HV > CH <sub>3</sub> O + OH	6,37.10 <sup>-6</sup>	1,7657	0,80004
DCB <sup>c</sup> + HV > produits	6,39.10 <sup>-4</sup>	1,53712	0,80233
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H + HV > produits	6,1.10 <sup>-9</sup>	9,17009	0,72585
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> + HV > produits	J(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> ) = 1,7.J(CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )		

<sup>a</sup> X, Y, et Z proviennent de Roeth. X est la fréquence de photolyse quand l'angle zénithal est nul ; <sup>b</sup> MAC représente la méthacroléine, aldéhyde issu de la dégradation de l'isoprène ; <sup>c</sup> DCB représente les dicarbonyls insaturés

### 1.3. Résultats de l'intercomparaison du modèle de Madronich et Calvert (1990)

#### ➔ Scénario Land

Les espèces primaires données en entrée du programme de sélection du mécanisme réactionnel sont :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2$  et  $CH_4$ , le mécanisme chimique ainsi obtenu comporte 90 réactions et 42 espèces. Pour ce scénario, dans l'intercomparaison d'EUROTRAC, les espèces clés dont l'évolution temporelle est représentée sont :  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_4$ ,  $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $ROOH$  et  $CH_2O$ . Dans le cadre de notre simulation, nous avons donc représenté les évolutions temporelles des ces espèces pour lesquelles, nous constatons bien un comportement similaire. Par exemple, la Figure 2-1 présente l'évolution de la concentration d'ozone pour les douze modèles de l'intercomparaison et la Figure 2-2 pour notre modèle. L'évolution générale est bien identique pour les deux figures et la concentration d'ozone reste bien durant son évolution dans les mêmes gammes de valeurs que celles de l'intercomparaison.

#### ➔ Scénario Free

Les espèces primaires sont les mêmes que pour le scénario Land, on utilise donc le même mécanisme chimique. Pour ce scénario, dans l'intercomparaison d'EUROTRAC, les espèces clés dont l'évolution temporelle est représentée sont :  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_4$ ,  $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $ROOH$ ,  $CH_2O$ , tout comme pour le scénario Land. Dans le cadre de notre simulation, nous constatons bien pour ces espèces un comportement similaire. Par exemple, la Figure 2-3 représente l'évolution temporelle de la concentration du radical hydroxyl pour les douze modèles de l'intercomparaison et la Figure 2-4 pour notre modèle. Nous constatons bien pour notre simulation une évolution identique des cycles diurnes dans les mêmes gammes de valeurs.

#### ➔ Scénario Bio

Les espèces primaires sont :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $CH_4$  et l'isoprène ( $C_5H_8$ ), le mécanisme chimique obtenu comprend 682 réactions et 280 espèces. Les espèces clés représentées dans l'intercomparaison sont :  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_4$ , PAN (péroxycétyl nitrates),  $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $ROOH$  (peroxydes organiques), MAC (méthacroléine), MVK (méthyle vinyle céton), isoprène, ALD (les aldéhydes exceptés le formaldéhyde et le méthacroléine) et  $CH_2O$ . Les deux espèces MAC et MVK proviennent de la dégradation de l'isoprène. Dans le cadre de notre simulation, toutes ces espèces ont un comportement similaire à celles des simulations de l'intercomparaison. D'après le Tableau 2-3, la seule différence entre ce scénario et le scénario Land est la présence de l'isoprène, nous avons donc choisi de regarder son évolution ainsi que celle de ces deux produits de dégradation, MAC et MVK. Parmi les douze modèles de l'intercomparaison, seulement trois représentent de façon explicite les espèces MAC et MVK. Les Figures 2-7 et 2-9 montrent l'évolution temporelle de ces espèces pour ces trois modèles et les Figures 2-8 et 2-10 pour notre modèle. On constate une évolution générale identique avec pour MVK des valeurs légèrement inférieures. Les figures 2-5 et 2-6 représentent l'évolution temporelle de l'isoprène. Dans notre cas l'évolution de l'isoprène se situe entre celle des modèles EMEP et IVL qui utilisent le même schéma de dégradation de l'isoprène et celles des modèles ADOM-II et CB4.1 qui utilisent, également un schéma identique pour l'isoprène. Finalement, étant donné que les modèles de l'intercomparaison ont des schémas réactionnels réduits pour l'isoprène et que l'ozone et les NOy ont des évolutions similaires, notre schéma réactionnel pour l'isoprène est satisfaisant.



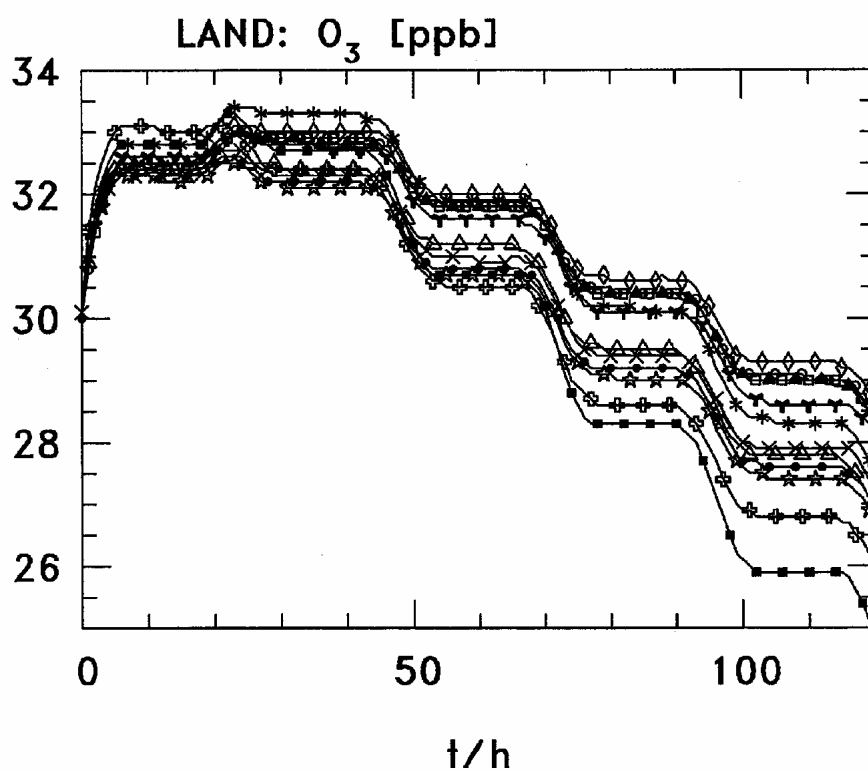


Figure 2-1. Evolution de la concentration d'ozone pour les 12 modèles de l'intercomparaison, cas Land.

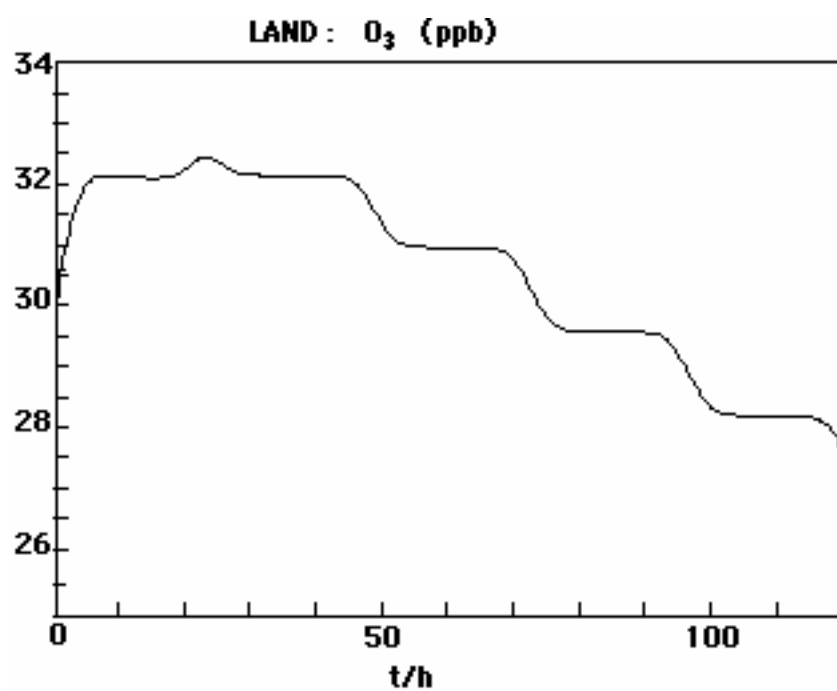


Figure 2-2. Evolution de la concentration d'ozone pour notre mécanisme, cas Land.

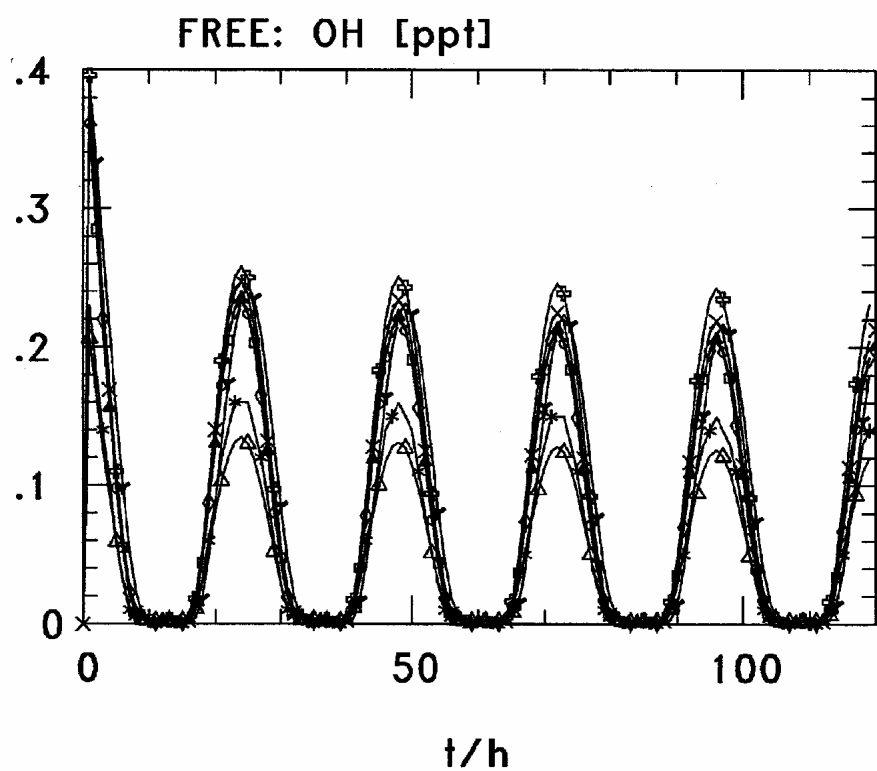


Figure 2-3. Evolution de la concentration du radical OH pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Free.

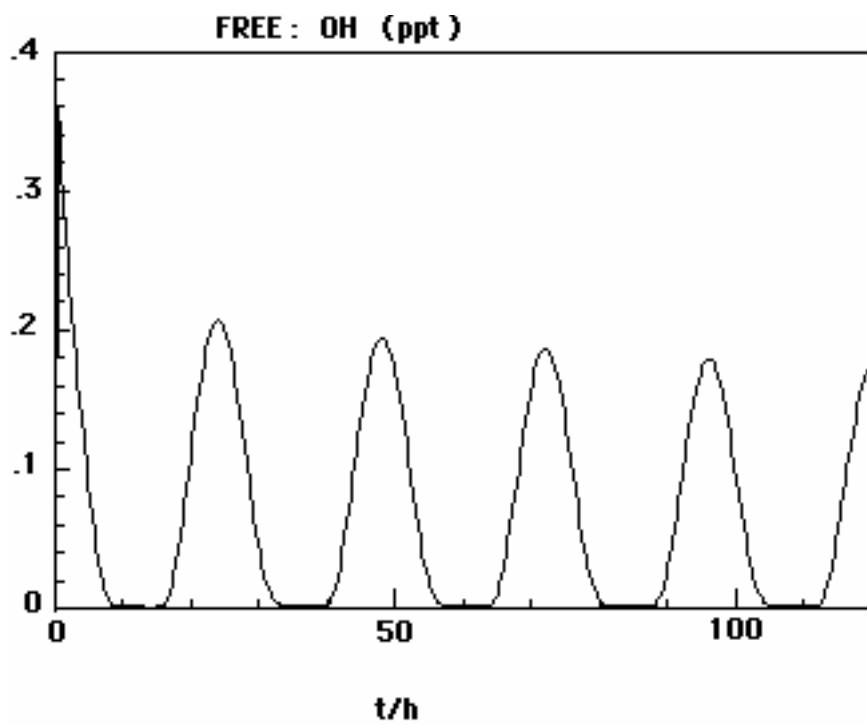


Figure 2-4. Evolution de la concentration du radical OH pour notre mécanisme, cas Free.

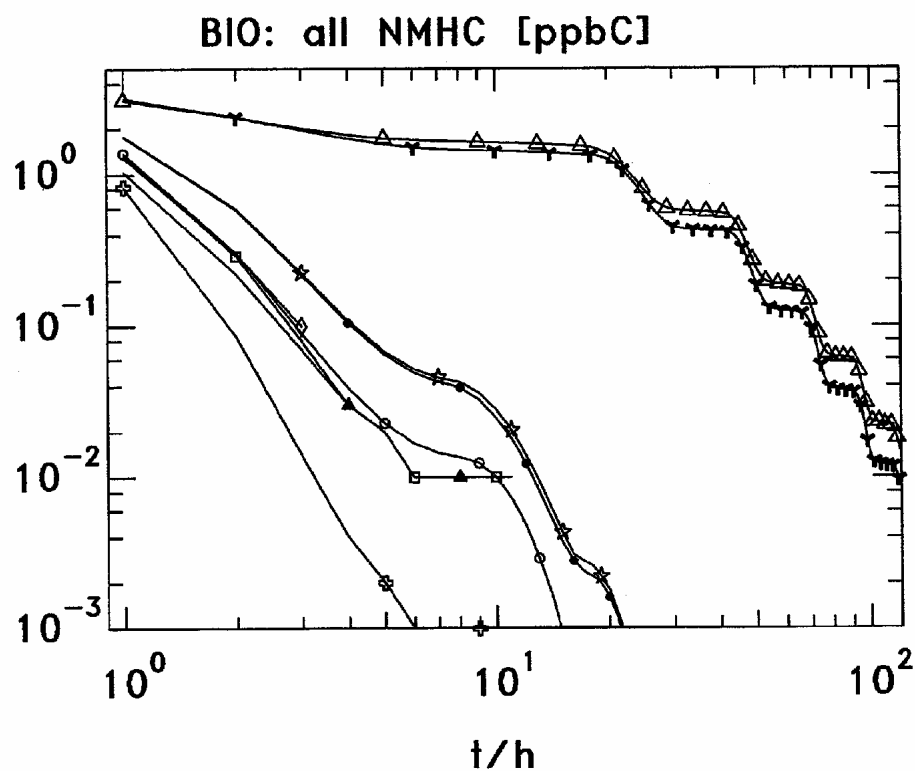


Figure 2-5. Evolution de la concentration de l'isoprène pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Bio.

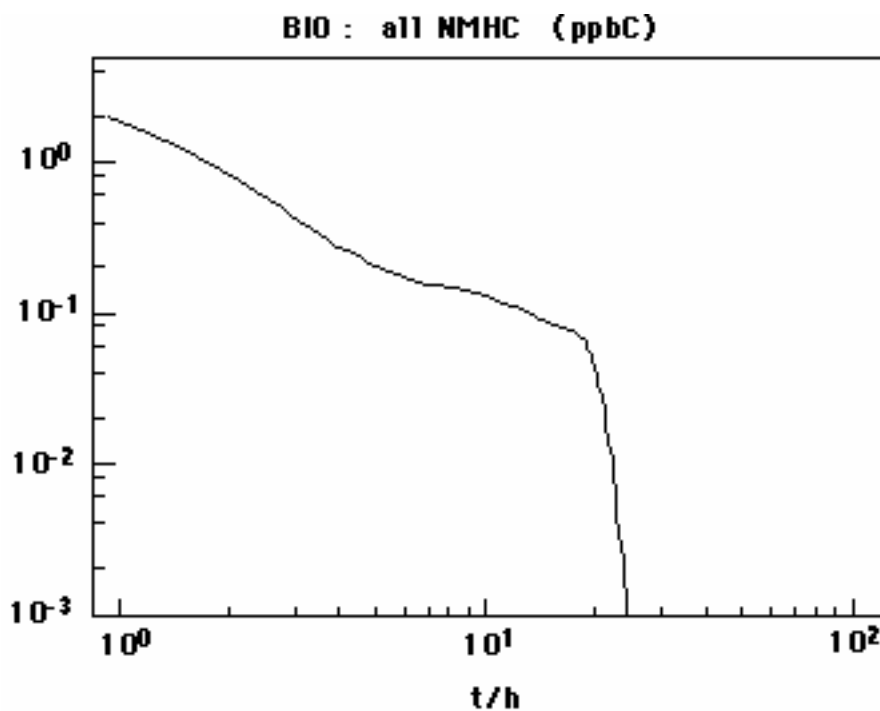


Figure 2-6. Evolution de la concentration de l'isoprène pour notre mécanisme, cas Bio.

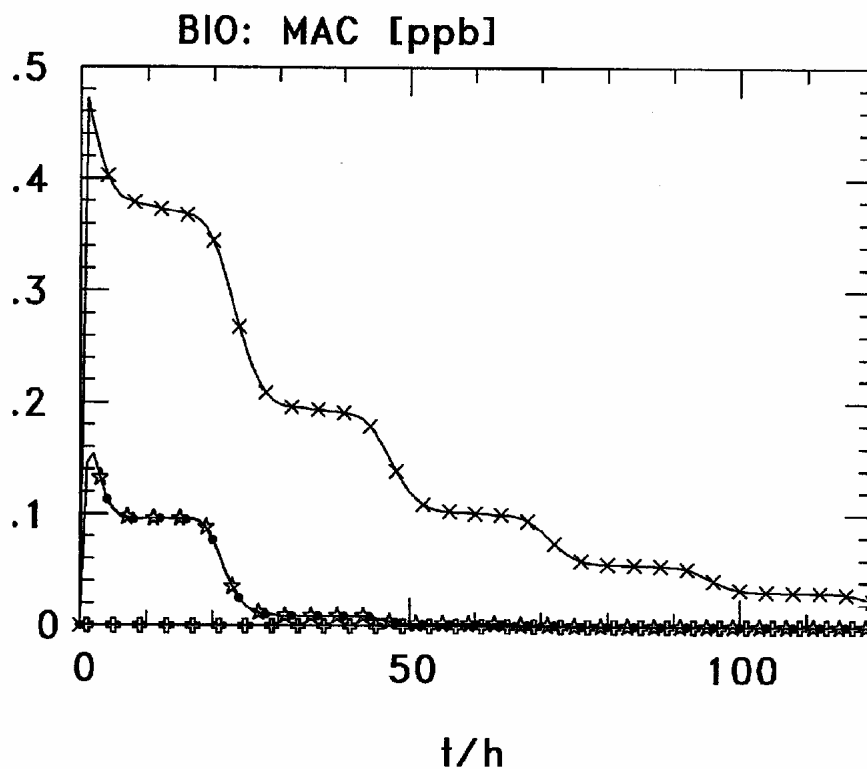


Figure 2-7. Evolution de la concentration de méthacroléine pour trois des modèles de l'intercomparaison, cas Bio.

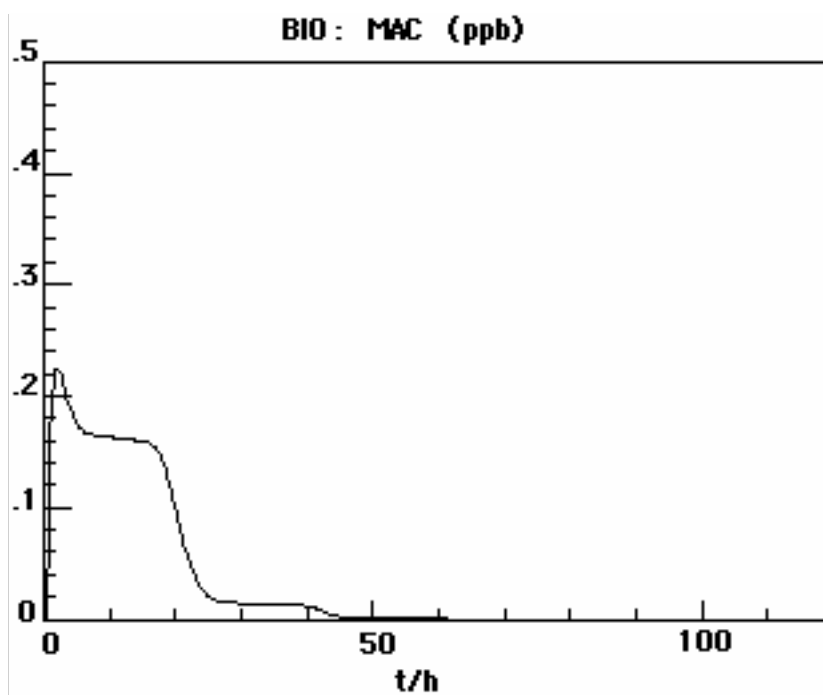


Figure 2-8. Evolution de la concentration de méthacroléine pour notre mécanisme, cas Bio.

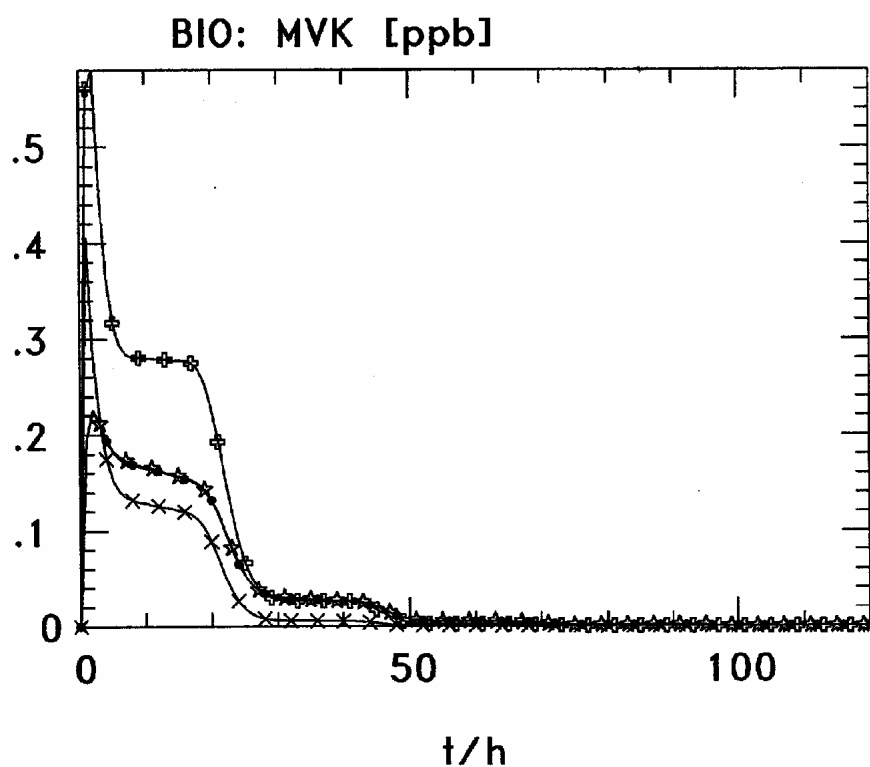


Figure 2-9. Evolution de la concentration de méthyle vinyle cétone pour quatre modèles de l'intercomparaison, cas Bio.

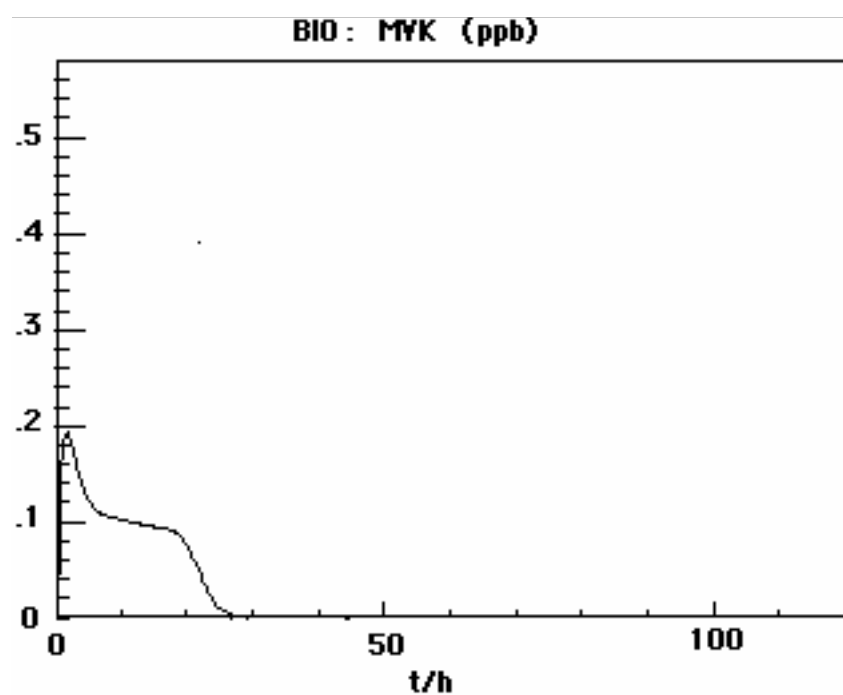


Figure 2-10. Evolution de la concentration de méthyle vinyle cétone pour notre mécanisme, cas Bio.

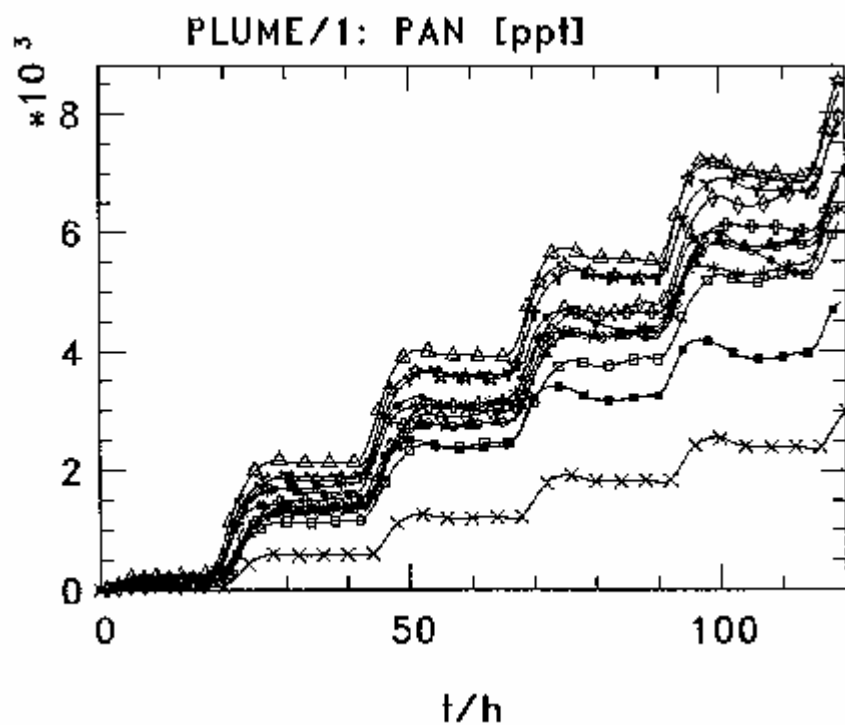


Figure 2-11. Evolution de la concentration du PAN pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Plume/1.

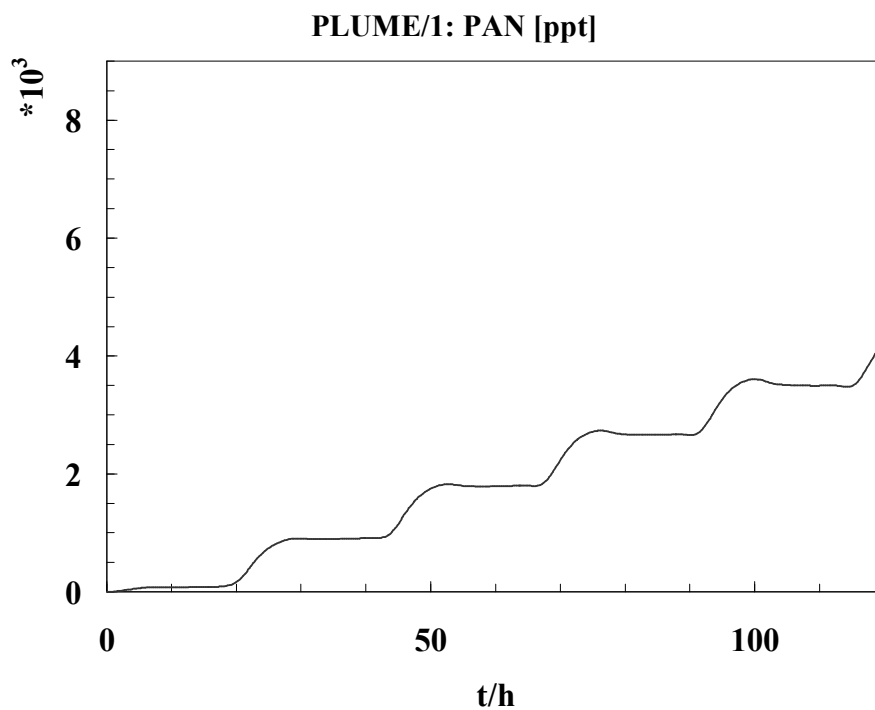


Figure 2-12. Evolution de la concentration du PAN pour notre mécanisme, cas Plume/1.

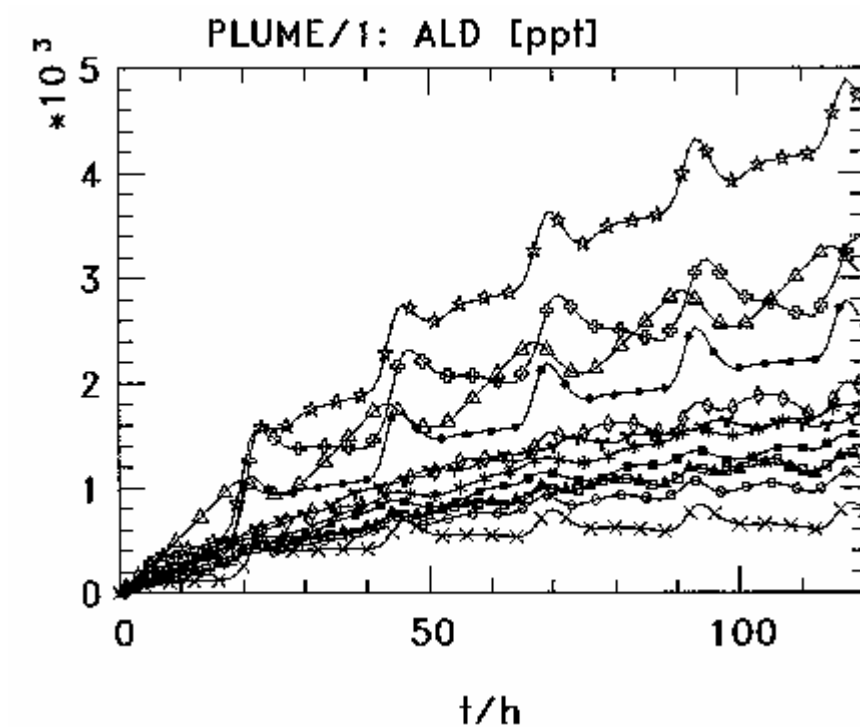


Figure 2-13. Evolution de la concentration des aldéhydes pour les douze modèles de l'intercomparaison, cas Plume/1.

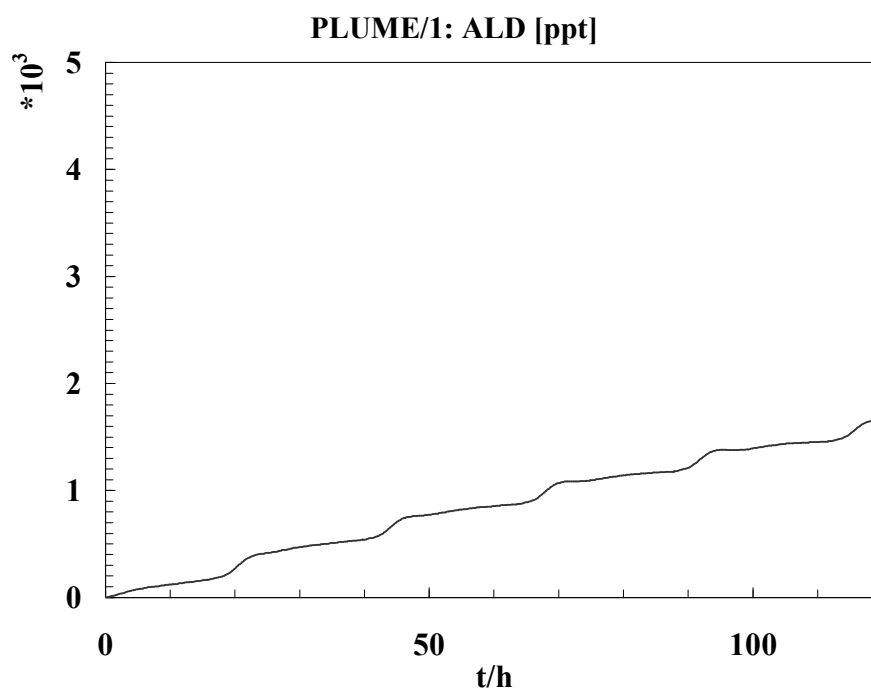


Figure 2-14. Evolution de la concentration des aldéhydes pour notre mécanisme, cas Plume/1.

### ➔ Scénario Plume :

Les espèces primaires sont les mêmes que pour les scénarios Land et Free auxquelles ont été ajoutées le dioxyde de soufre et les hydrocarbures suivants : l'éthane, le propane, le n-butane, l'i-butane, le n-pentane, l'i-pentane, le 2,3-diméthylbutane, l'hexane, l'heptane, l'octane, l'éthylène, le propylène, le but-2-ène, le butylène, l'acétylène, le benzène, le toluène et le xylène. Le schéma réactionnel pour ce scénario comprend 2531 réactions et 1053 espèces. Les émissions ont été introduites suivant l'équation 2-1 en ajoutant des réactions d'émissions qui n'ont pas de réactifs et un seul produit et dont les taux de réactions sont égaux aux valeurs des émissions données dans le Tableau 2-4. Pour ce scénario, dans l'intercomparaison d'EUROTRAC, les espèces clés dont l'évolution temporelle est représentée sont :  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_4$ ,  $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $ROOH$ ,  $CH_2O$ , NMHC, ALD, et PAN. Dans le cadre de notre simulation, nous constatons bien pour ces espèces un comportement similaire. Nous avons donné en exemple ici, les évolutions du PAN, Figure 2-11 pour les résultats d'EUROTRAC et Figure 2-12 pour notre modèle, et des aldéhydes, Figure 2-13 pour les résultats d'EUROTRAC et Figure 2-14 pour notre modèle, qui sont des polluants secondaires issues de la dégradation des NMHC. Les aldéhydes sont émis durant la simulation (cf. Tableau 2-4) contrairement au PAN. Nous constatons bien pour ces deux exemples, des évolutions similaires durant les cinq jours de la simulation.

### 1.4. Conclusion

A l'aide du protocole d'intercomparaison d'EUROTRAC, nous avons testé notre modèle chimique en phase gazeuse pour quatre milieux environnementaux typique de la troposphère continentale : rural, troposphère libre, biogénique et urbain.

Pour les milieux rural et troposphère libre, le même mécanisme chimique est utilisé, il ne comprend, comme hydrocarbure, que le méthane. La comparaison de l'évolution temporelle d'un choix d'espèces clés avec les résultats d'EUROTRAC présente un bon accord, que se soit dans l'évolution générale ou quantitativement.

Pour le milieu biogénique, le schéma chimique comprend en plus du méthane, le mécanisme réactionnel de l'isoprène. Nos résultats sont à nouveau satisfaisants après confrontation avec ceux d'EUROTRAC mais dans une moindre mesure pour les espèces liés à l'isoprène. Cependant, les valeurs de ces espèces restent assez proches et les modèles de l'intercomparaison utilisent, tous, des schémas réactionnels réduits pour l'isoprène contrairement au notre. Pour ces raisons, nous considérons notre schéma réactionnel pour l'isoprène satisfaisant.

Pour le milieu urbain, le schéma réactionnel comprends en plus le dioxyde de soufre et les principaux hydrocarbures jusqu'à huit atomes de carbone présents dans la troposphère d'après l'inventaire de Derwent et Jenkin (1991). Le mécanisme réactionnel ainsi obtenu étant explicite, son nombre de réactions chimiques est très important, plus de 2500 réactions. Les résultats du modèle de Madronich et Calvert (1990) sont en accord avec ceux obtenus par les douze modèles de l'intercomparaison d'EUROTRAC. Nous avons donné l'exemple du PAN et des aldéhydes qui sont des polluants secondaires, les aldéhydes étant à la fois émis et produits secondaires de la dégradation des NMHC.

Finalement, cet exercice d'intercomparaison nous a permis de valider le modèle en phase gazeuse de Madronich et Calvert (1990) pour des milieux environnementaux typiques de la troposphère continentale.



## 2. Structure du modèle de chimie multiphase

### 2.1. Description du modèle de Madronich et Calvert (1990)

Le code informatique du modèle de Madronich et Calvert est organisé en plusieurs parties ou phases. L'originalité de ce modèle réside dans la facilité qu'il offre de créer des mécanismes chimiques adaptés au milieu environnemental que l'on veut étudier.

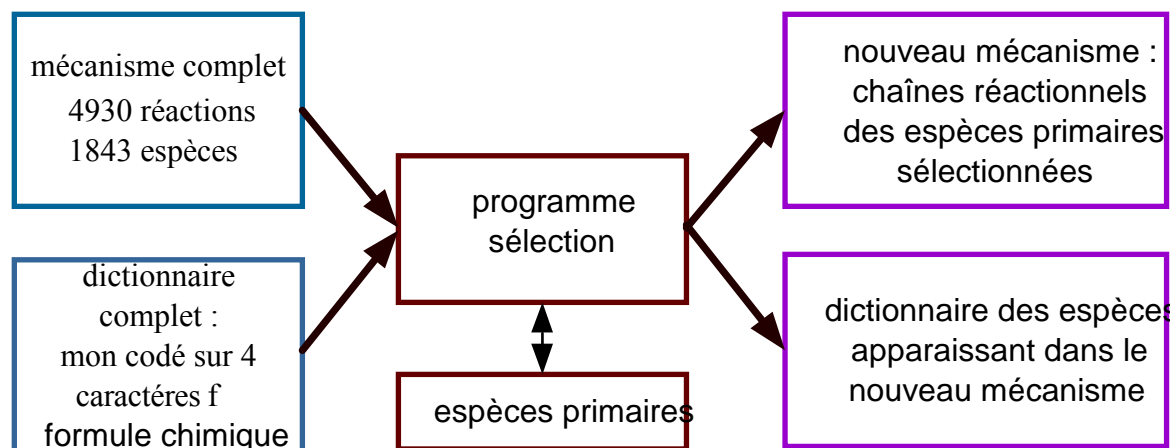


Figure 2-15. Organisation de la phase du modèle "sélection du mécanisme chimique" (cadre bleu : entrées du programme, cadre marron : programme, cadre violet : sorties du programme).

La partie "sélection du mécanisme chimique" contient le mécanisme complet des 4930 réactions chimiques, le dictionnaire des 1843 espèces (contient le nom des espèces utilisé dans le modèle et leur nom chimique) et le programme permettant de sélectionner dans le mécanisme complet les voies réactionnelles qui nous intéressent. Ce programme construit un mécanisme réactionnel explicite mettant en jeu les espèces primaires que l'on lui a spécifiées et le dictionnaire des espèces intervenant dans ce mécanisme (Figure 2-15).

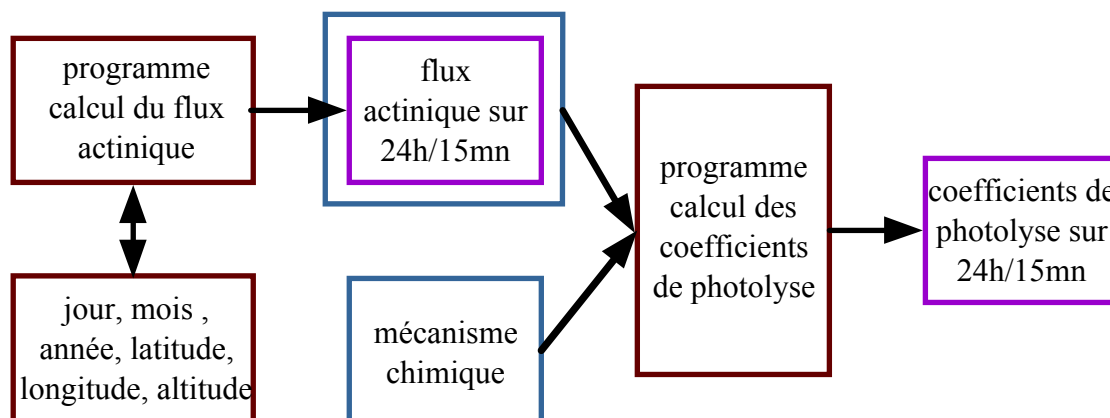


Figure 2-16. Organisation de la phase du modèle "code de photolyse" (même code couleur que la figure IV).

La partie "code de photolyse" contient un programme qui calcule le flux actinique sur une journée tous les quarts d'heure pour la situation géographique et temporelle qu'on lui a donnée, un programme qui calcule à partir du flux actinique les coefficients de photolyse des

réactions photolytiques du mécanisme spécifié sur une journée tous les quarts d'heure et les données diverses nécessaires à ces calculs (Figure 2-16, les données diverses n'apparaissent pas sur cette figure).

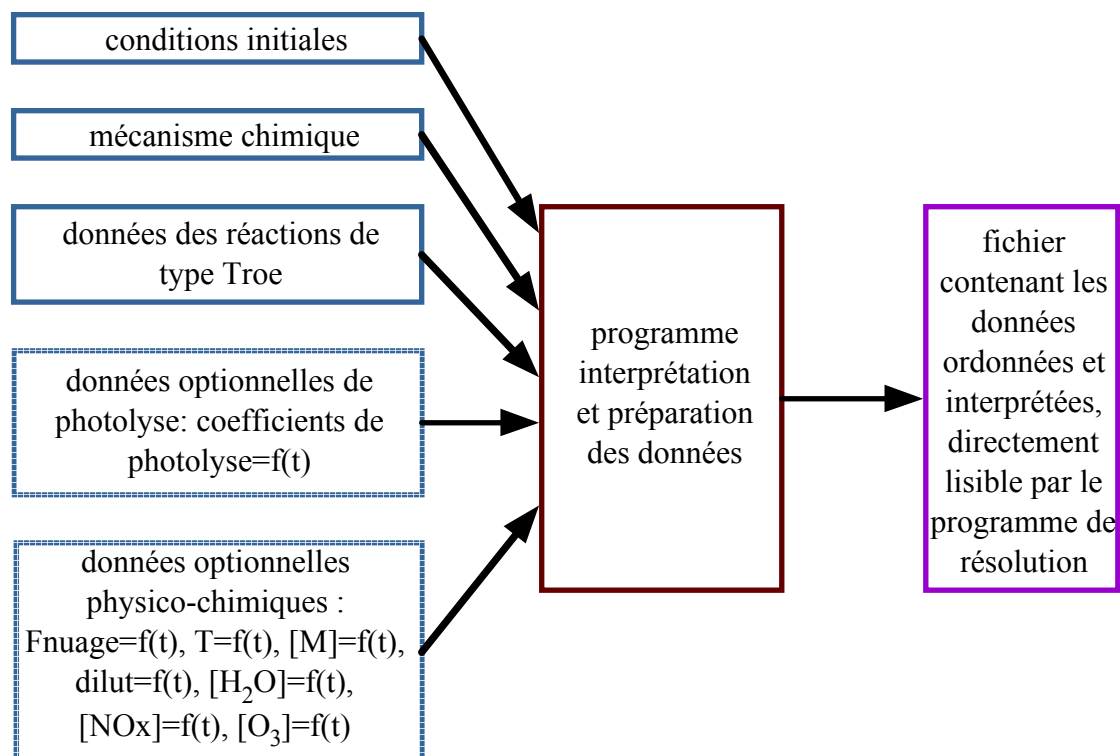


Figure 2-17. Organisation de la phase du modèle "préparation des données" (les cadres bleus en pointillé correspondent aux entrées optionnelles du programme).

La partie "préparation des données" décrite Figure 2-17 contient le programme qui va ordonner toutes les données de la simulation (conditions initiales, données physiques, réactions chimiques, constantes de réactions, etc.) dans un fichier lisible par le programme contenant le solveur chimique qui va effectuer la simulation. Ce programme a besoin impérativement des conditions initiales de la simulation (heure de départ et d'arrêt de la simulation, température, dilution, nombre de concentrations initiales données, noms codés des espèces initialisées et concentrations initiales correspondantes), des données cinétiques pour les réactions de type Troe et du mécanisme réactionnel. On peut également lui fournir d'autres données optionnelles : facteur nuageux (multiplicatif des taux de photolyse) en fonction du temps, température en fonction du temps, densité en fonction du temps, dilution en fonction du temps, concentration de vapeur d'eau en fonction du temps, concentration de  $NO_x$  en fonction du temps, concentration d'ozone en fonction du temps (toutes ces données devant être fournies pour la durée de la simulation), également les numéros des réactions pour lesquelles on veut en sortie du modèle les taux de réactions en fonction du temps et, enfin, les coefficients de photolyses sur une journée calculées tous les quarts d'heures pour prendre en compte la photolyse variable. Le fichier contenant les coefficients de photolyse en fonction du temps doit être rajouté à la fin du fichier contenant les données de la simulation si la photolyse variable est prise en compte.

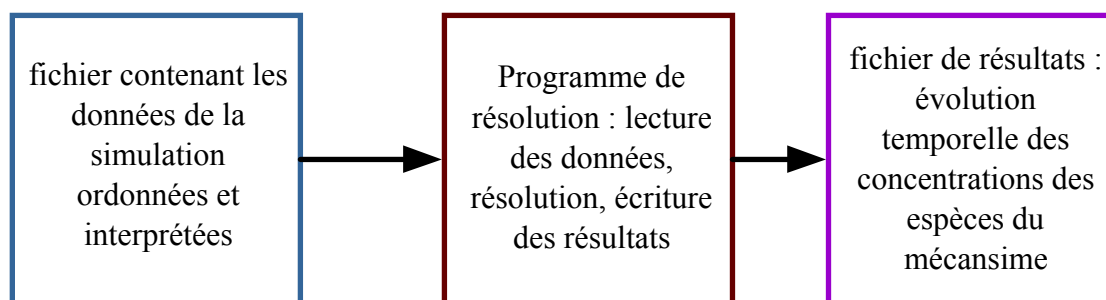


Figure 2-18. Organisation de la phase "résolution" du modèle.

La partie "résolution" du modèle présentée Figure 2-18 contient le programme qui va effectuer la simulation. Il faut lui fournir le fichier contenant toutes les données de la simulation ordonnées par le programme de la phase "préparation des données". Avant d'effectuer la simulation, ce programme vérifie la cohérence du fichier de données, puis il résout le système d'équations différentielles ordinaires et écrit les résultats dans un fichier qui contient la liste des espèces contenues dans le mécanisme chimique et les évolutions temporelles de leur concentration durant la simulation. Le modèle fournit également en sortie optionnelle les taux de réactions en fonction du temps pour un certain nombre de réaction dont les numéros dans le mécanisme réactionnel sont donnés dans le fichier d'entrée.

La partie "graphique" contient le programme graphique qui permet de visualiser les résultats de la simulation.

## 2.2. Introduction de la phase aqueuse dans le modèle.

Les modifications apportées au code par Audiffren et coll. (1996 ; 1998) dans le but d'utiliser un mécanisme en phase gazeuse et aqueuse, portent sur les parties "préparation des données" et "résolution".

Pour la partie "préparation des données", le mécanisme chimique utilisé a été écrit "à la main" et contient les réactions chimiques en phase gazeuse, les réactions de transfert entre la phase gazeuse et aqueuse qui sont repérées par le caractère "t" devant la réaction et les réactions en phase aqueuse qui sont repérées par le caractère "a" devant la réaction. Les noms des espèces en phase aqueuse sont codés sur quatre caractères tout comme les espèces en phase gazeuse ; elles sont repérées par le caractère "A" placé en première ou dernière position de la chaîne. Les données relatives au transfert sont stockées dans un fichier et lues obligatoirement par le programme qui prépare les données de la simulation de la même façon que les données relatives aux réactions en phase gazeuse de type Troe. Deux données ont été ajoutées dans le fichier de conditions initiales, le contenu en eau et le pH des gouttelettes. Un fichier optionnel a aussi été rajouté pour permettre un contenu en eau variable, il contient donc les données du contenu en eau en fonction du temps pour la durée de la simulation. Etant donné que ces modifications relatives à la phase préparation des données de simulation ne sont adaptées qu'au mécanisme utilisé par Audiffren et coll. (1996 ; 1998), cette phase a dû être entièrement repensée sauf en ce qui concerne l'introduction du contenu en eau constant ou variable, la valeur du pH et le repérage des réactions de transfert et en phase aqueuse.

Pour la partie "résolution", la lecture du fichier des données de simulation a été modifiée en regard aux modifications apportées à la phase "préparation des données". Deux sous programmes ont été ajoutés, l'un pour le calcul des constantes de réactions de transfert (suivant la paramétrisation de Schwartz (1986) et l'autre pour le calcul des constantes de réactions en phase aqueuse. Le solveur chimique a été modifié de la façon suivante : tant que le contenu en eau ne dépasse pas un seuil défini, le solveur ne résout que la matrice du mécanisme en phase gazeuse, dès que le seuil est atteint, le solveur résout la matrice

complète. Les modifications apportées aux programmes de résolution ont été conservées sauf pour la lecture du fichier de données.

### 2.2.1. Introduction du transfert de masse entra la phase gazeuse et aqueuse

Les modifications ont porté sur toutes les différentes phases du modèle. Leur but était tout d'abord une automatisation de l'écriture du mécanisme de transfert, c'est à dire que nous voulions obtenir automatiquement pour n'importe quel mécanisme en phase gazeuse le mécanisme de transfert correspondant. Pour cela, il nous a fallu trouver un moyen universel de nommer dans le code les espèces en phase aqueuse. Nous avons donc décidé de garder le codage des espèces sur quatre caractères qui représente leur formule chimique et d'introduire un cinquième caractère devant les quatre autres : un "g" pour phase gazeuse et un "w" pour phase aqueuse. En ce qui concerne les données et le mécanisme de transfert, nous avons écrit un nouveau programme qui écrit le mécanisme de transfert correspondant au mécanisme en phase gazeuse qu'on lui a spécifié et lui associe les données nécessaires au calcul des constantes de transfert.

Au niveau de la phase "sélection du mécanisme chimique", nous avons ajouté un programme qui après lecture du nouveau mécanisme sorti du programme sélection relit ce mécanisme et le réécrit en ajoutant un "g" devant tous les noms des espèces. Nous disposons alors à ce stade du mécanisme chimique en phase gazeuse dont les noms des espèces sont maintenant codés sur cinq caractères, le premier étant un "g" signifiant espèce en phase gazeuse.

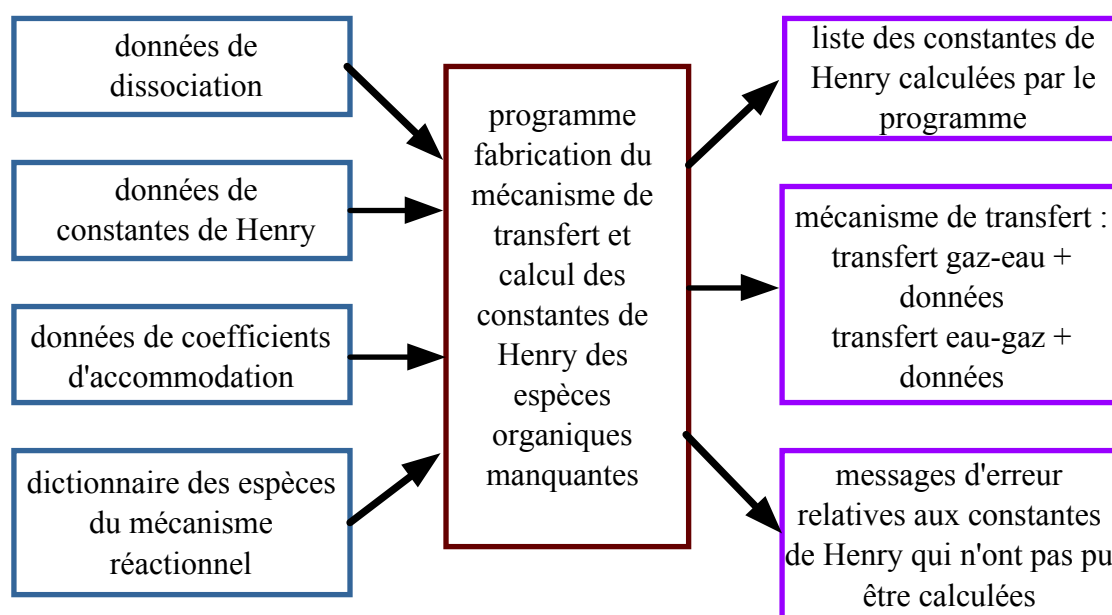


Figure 2-19. Fonctionnement du programme fabriquant le mécanisme de transfert.

Nous avons alors introduit une nouvelle phase dans le modèle appelée "élaboration du mécanisme de transfert de masse". C'est au niveau de cette phase que le mécanisme de transfert de masse et les données nécessaires au calcul des constantes de transfert correspondant au mécanisme chimique en phase gazeuse et aux possibles conditions initiales en phase gazeuse (l'acide chlorhydrique par exemple est inerte en phase gazeuse et n'apparaît donc qu'en condition initiale) est sélectionné. Pour cela, nous avons écrit un nouveau programme dont le rôle est d'écrire le mécanisme de transfert relatif au mécanisme réactionnel en phase gazeuse. Ce programme ouvre trois fichiers en entrée qui contiennent les données relatives au transfert de masse. Le premier contient les données de dissociation

associées aux noms des espèces qui se dissocient, il est sensé contenir toutes les données de dissociation nécessaires. Remarquons qu'il ne contient pas les données d'hydratation car elles sont comprises dans la constante de Henry pour les espèces qui s'hydratent en phase aqueuse (voir équation (1-8) pour le calcul de la pseudo-constante de Henry). Le deuxième contient les données de constantes de Henry connues, associées aux noms des espèces, des espèces inorganiques (jeu de données complet) et des espèces organiques (jeu de données incomplet). Le troisième contient les données de coefficients d'accommodation connues associées aux noms des espèces (jeu de données incomplet). Le programme ouvre également le dictionnaire des espèces du mécanisme chimiques en phase gazeuse sorti du programme sélection et le fichier de conditions initiales si nécessaire. Le programme lit ces cinq fichiers et attribue à chaque espèce du dictionnaire et éventuellement des conditions initiales ses valeurs de constante de dissociation, de coefficient d'accommodation et de constante de Henry. Les espèces inorganiques et les radicaux qui n'ont pas de données de constantes de Henry ne sont pas transférées dans la phase aqueuse. Pour les espèces organiques qui n'ont pas de données de constante de Henry, cette dernière est calculée selon la méthode de Suzuki et coll. (1992) décrite dans le paragraphe 1.1.3 du chapitre 1 qui a été adaptée au modèle par Aumont et coll. (1999). Dans le cas où une espèce qui est transférée en phase aqueuse n'a pas de données de coefficients d'accommodation, on attribue à ce dernier la valeur de 0,05 (voir paragraphe 1.2.3. du chapitre 1). Une fois que le programme a attribué aux espèces subissant le transfert de masse leurs données de transfert, il écrit le mécanisme de transfert dans un fichier. Il écrit d'abord les réactions de transfert gaz-eau et leurs données (coefficient d'accommodation et masse moléculaire), puis les réactions de transfert eau-gaz et leurs données (coefficient d'accommodation, masse moléculaire, constante de Henry, variation d'enthalpie pour la constante de Henry, première constante de dissociation, variation d'enthalpie de la première constante de dissociation, deuxième constante de dissociation et variation d'enthalpie de la seconde constante de dissociation. Les réactions sont écrites selon le même format que celles du mécanisme réactionnel avec un "t" devant la réaction pour spécifier que c'est une réaction de transfert et un "w" devant l'espèce en phase aqueuse. Toutes les étapes effectuées par ce programme sont résumées dans la Figure 2-19. En ce qui concerne le programme de préparation des données, comme expliqué dans le paragraphe précédent, nous conservons les modifications apportées par Audiffren et coll. (1996 ; 1998) portant sur l'introduction du contenu en eau liquide et du pH ainsi que sur le repérage des réactions de transfert et en phase aqueuse. Nous avons introduit dans le fichier des conditions initiales le rayon des gouttes en cm. Le fichier contenant le mécanisme de transfert devient un fichier obligatoire pour le programme (dans le cas où l'on voudrait traiter la phase gazeuse seule, il suffira de donner une valeur nulle au contenu en eau) et lors de l'écriture du fichier contenant les données, les réactions de transfert sont ajoutées après les réactions en phase gazeuse et les données relatives à ces réactions sont écrites après les données relatives aux réactions de type Troe. Dans le cas où la photolyse variable est prise en compte, il faut toujours rajouter les données relatives aux réactions de photolyse dans le fichier contenant les données de la simulation.

Pour la partie "résolution", les seules modifications apportées par rapport à celles de Audiffren et coll. (1996 ; 1998) concernent la lecture du fichier contenant les données de simulation puisque son format a changé et le calcul du nombre d'espèce en phase gazeuse effectué dorénavant en repérant le caractère "g" devant le nom de l'espèce. De plus, nous avons également modifié le calcul de la densité pour qu'elle soit égale à la somme des concentrations de  $N_2$  et  $O_2$  si elles sont précisées en condition initiale.

### 2.2.2. Prise en compte de la réactivité en phase aqueuse

#### 2.2.2.1. Calcul des taux de réactions en phase aqueuse

Pour le calcul des taux de réactions en phase aqueuse, la représentation des espèces gazeuses qui se dissocient dans les gouttelettes après dissolution pose un dilemme. Deux choix sont possibles. Soit, on représente toutes les espèces, ions issus des dissociations, espèce hydratée, en incluant dans le mécanisme réactionnel en phase aqueuse les réactions d'équilibre dans les deux sens ce qui représente une difficulté car l'introduction de ces équilibres peut entraîner une perte de masse due à des problèmes numériques et augmente la raideur du système. Soit, on peut choisir de représenter uniquement l'espèce totale dissoute en pondérant les constantes de réaction par la fraction de l'espèce totale qui réagit (Buisson, 1999) ce qui est plus facile à mettre en place d'un point de vue numérique et permet une solution plus conservatrice en évitant une perte de masse par problèmes numériques. C'est cette dernière méthode qui a été choisie car elle permet un gain de temps de calcul et également un calcul simplifié et plus rapide du pH des gouttes. Cette notion signifie que l'espèce est représentée dans la phase aqueuse par une variable, la concentration de l'espèce totale, qui est la somme de la concentration de l'espèce aqueuse et de celles de ses formes dissociées. Par exemple, pour le dioxyde de soufre qui se dissocie deux fois la variable suivie en phase aqueuse est :

$$[\text{SO}_2(\text{t})] = [\text{SO}_2(\text{a})] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

L'utilisation de la notion d'espèce totale implique de prendre en compte, sous la forme de réactions spéciales, les réactions chimiques dans lesquelles seule la forme aqueuse ou dissociée de l'espèce intervient comme réactif. Nous allons donner un exemple de calcul de ces constantes de réactions pour la réaction du radical hydroxyl avec le radical  $\text{HO}_2$  en phase aqueuse. Le radical  $\text{HO}_2$  se trouve sous deux formes en phase aqueuse, sa forme aqueuse et sa forme dissociée l'ion superoxyde  $\text{O}_2^-$ , ses deux formes sont reliées par l'équilibre :



La constante d'équilibre de E1 s'écrit :

$$K_{\text{HO}_2} = \frac{[\text{O}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HO}_2(\text{a})]} \quad (2-2)$$

Dans le code, c'est la concentration de l'espèce totale qui est gérée, c'est à dire :

$$[\text{HO}_2(\text{t})] = [\text{HO}_2(\text{a})] + [\text{O}_2^-] \quad (2-3)$$

Sous la forme explicite, la réaction de OH avec  $\text{HO}_2$  en phase aqueuse s'écrit sous forme de deux réactions :



Ce sont les constantes de réactions de A1 et A2 qui sont données dans la littérature, on les appelle respectivement  $k_1$  et  $k_2$ . Si l'on considère, maintenant l'espèce totale, les réactions A1 et A2 n'en font plus qu'une seule qui s'écrit :



La constante de réaction  $k$  de T1 s'exprimera donc en fonction de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $K_{\text{HO}_2}$ . D'après les équations (2-2) et (2-3), on peut exprimer les concentrations de  $\text{HO}_2$  aqueux et de l'ion superoxyde en fonction de la concentration de l'espèce totale et de la constante d'équilibre :

$$[\text{HO}_2(\text{a})] = [\text{HO}_2(\text{t})] \frac{[\text{H}^+]}{(\text{K}_{\text{HO}_2} + [\text{H}^+])} \quad (2-4)$$

$$[\text{O}_2^-] = [\text{HO}_2(\text{t})] \frac{\text{K}_{\text{HO}_2}}{(\text{K}_{\text{HO}_2} + [\text{H}^+])} \quad (2-5)$$

On va alors exprimer la variation temporelle de la concentration de l'espèce totale qui est d'après l'équation (2-3) la somme des variations temporelles de  $\text{HO}_2$  aqueux et de l'ion superoxyde dont on peut facilement déduire les expressions des réactions A1 et A2 :

$$\frac{d[\text{HO}_2(\text{t})]}{dt} = \frac{d[\text{HO}_2(\text{a})]}{dt} + \frac{d[\text{O}_2^-]}{dt} = -(k_1[\text{HO}_2(\text{a})] + k_2[\text{O}_2^-])[\text{OH}] \quad (2-6)$$

En exprimant alors les concentrations de  $\text{HO}_2$  aqueux et de l'ion superoxyde à l'aide des équations (2-4) et (2-5), on va pouvoir déduire l'expression de  $k$  en identifiant l'équation (2-6) avec le taux de réaction de T1 :

$$\frac{d[\text{HO}_2(\text{t})]}{dt} = - \left( \frac{k_1[\text{H}^+] + k_2\text{K}_{\text{HO}_2}}{\text{K}_{\text{HO}_2} + [\text{H}^+]} \right) [\text{HO}_2(\text{t})][\text{OH}] = -k[\text{HO}_2(\text{t})][\text{OH}] \quad (2-7)$$

$$k = \frac{k_1[\text{H}^+] + k_2\text{K}_{\text{HO}_2}}{\text{K}_{\text{HO}_2} + [\text{H}^+]} \quad (2-8)$$

Finalement, on voit dans l'équation (2-8) que la constante de réaction de T1 dépend de la constante d'équilibre, du pH et des constantes de réaction de A1 et A2.

Dans le code, nous avons donc dû calculer de cette façon (dans un sous-programme à part) toutes les constantes des réactions en phase aqueuse dans lesquelles les formes explicites des espèces totales apparaissent comme réactif.

#### 2.2.2.2. Phase de sélection du mécanisme réactionnel en phase aqueuse

Tout comme le transfert de masse, la réactivité en phase aqueuse a nécessité l'ajout d'une nouvelle phase au modèle nommé "sélection du mécanisme réactionnel en phase aqueuse". Cette phase a lieu après les phases de sélection du mécanisme gazeux et de transfert de masse. Elle a été construite sur le même principe que la phase sélection du mécanisme gazeux. Un nouveau programme sélectionne, dans un fichier contenant le mécanisme complet en phase aqueuse, les réactions dans lesquelles sont impliquées les espèces en phase aqueuse du mécanisme de transfert spécifique au mécanisme réactionnel considéré. C'est au niveau de cette phase que les données nécessaires au calcul automatisé des taux de réactions pour les espèces totales sont sélectionnées. Ce programme a donc en entrées obligatoires : le fichier contenant le mécanisme de transfert, le fichier contenant le mécanisme réactionnel complet en phase aqueuse, le fichier contenant les données des constantes d'équilibre des espèces totales ; et en entrée optionnelle : un fichier contenant les données initiales de la simulation (si l'utilisateur veut inclure des concentrations initiales dans la phase aqueuse pour les ions provenant des noyaux de nucléation sur lesquels les gouttelettes nuageuses se forment : ions métalliques, ion  $\text{Cl}^-$ , etc.). La Figure 2-20 présente le schéma de ce programme. Dans le fichier contenant le mécanisme en phase aqueuse complet, chaque espèce est écrite de façon explicite, le programme à partir des données de constantes d'équilibre repère les espèces totales et écrit dans un fichier en sortie toutes les données et les indexes dans le mécanisme de chacune des réactions dans lesquelles une espèce totale est réactive. Ce fichier de sortie est

une nouvelle entrée obligatoire de la phase préparation des données, il est écrit dans le même format que le fichier contenant les données relatives au transfert de masse ou aux réactions gazeuses de type Troe. Le fichier contenant le mécanisme sélectionné en phase aqueuse réécrit en remplaçant les différentes formes des espèces totales par le caractère w suivi du nom de l'espèce est aussi une nouvelle entrée obligatoire de la phase préparation des données. Le mécanisme en phase aqueuse est alors inclut dans le mécanisme réactionnel multiphase après le mécanisme de transfert de masse et les données nécessaires au calcul des taux de réactions impliquant des espèces totales comme réactif sont écrites après les données relatives au transfert de masse au moment de la préparation des données. Nous avons également ajouté la possibilité de donner des conditions initiales en phase aqueuse.

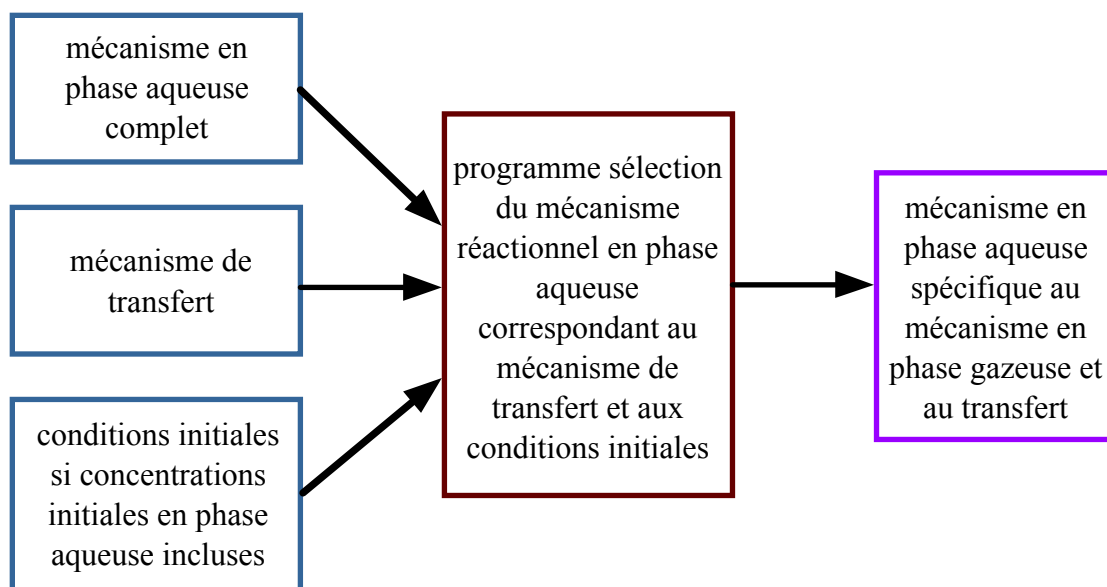


Figure 2-20. Fonctionnement du programme fabriquant le mécanisme réactionnel en phase aqueuse.

Il a de plus fallu ajouter, aux données de photolyse utilisées par le programme qui calcule les coefficients de photolyses, les données des réactions de photolyse en phase aqueuse.

Au niveau de la phase résolution, nous avons ajouter, deux sous-programmes, un permettant le calcul des constantes de réactions pour les espèces totales dissoutes et l'autre effectuant le calcul du pH des gouttes à chaque pas de temps comme décrit dans Leriche et coll., 2000a. Le pH est calculé uniquement si la valeur donnée dans le fichier d'entrée de la phase résolution est nulle, sinon, il est constant et égal à la valeur donnée dans ce fichier.

### 2.3. Résumé de la structure du modèle de chimie multiphase

La prise en compte de la présence possible d'un nuage dans le modèle en phase gaz de Madronich et Calvert (1990) a été ajouté dans le souci de conserver la structure du code d'origine. C'est à dire que ce code permet d'élaborer pour un milieu environnemental donné le mécanisme chimique réactionnel adapté que ce soit en ciel clair ou en présence de nuage. Dans ce but, deux nouvelles phases ont été ajoutées au modèle, l'une qui élabore le mécanisme de transfert et l'autre qui sélectionne dans le mécanisme réactionnel complet en phase aqueuse le mécanisme aqueux correspondant au milieu à simuler. Dorénavant, la mise en place d'une nouvelle simulation s'effectuera donc par les étapes successives :

Sélection du mécanisme réactionnel en phase gazeuse

Elaboration du mécanisme de transfert



Sélection du mécanisme réactionnel en phase aqueuse  
 Calcul des taux de photolyse  
 Préparation des données  
 Résolution

### 3. Validation sur le mécanisme réactionnel de Jacob (1986) et premiers tests

#### 3.1. Comparaison avec les simulations de Jacob (1986)

Dans un premier temps le code numérique incluant la réactivité en phase aqueuse doit être validé. Nous avons choisi pour cela de comparer les résultats de nos simulations avec ceux obtenus par Jacob (1986). En effet, le mécanisme en phase aqueuse de Jacob (1986) est explicite et est représentatif d'un milieu rural. Etant donné que nous voulons développer un mécanisme en phase aqueuse explicite adaptée à un tel milieu dans une première étape, le mécanisme de Jacob (1986) représente une base idéale pour le développement de la réactivité aqueuse.

##### 3.1.1. Conditions des simulations

Tableau 2-6. Constantes de Henry pour les gaz transférés en phase aqueuse.

Espèce	$H_{298}(\text{M.amt}^{-1})$	$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{kcal.mol}^{-1})$
O <sub>3</sub>	$1.10^{-2}$	-4,8
OH	$2,5.10^1$	-10,5
HO <sub>2</sub>	$2.10^3$	-13,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$7,4.10^4$	-13,2
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	6	-11,2
CH <sub>3</sub> OOH	$2,2.10^2$	-11,2
CH <sub>3</sub> OH	$2,2.10^2$	-9,8
CH <sub>2</sub> O	$6,3.10^3$	-12,9
HCOOH	$3,7.10^3$	-11,4
CO <sub>2</sub>	$3,4.10^{-2}$	-4,85
NO	$1,9.10^{-3}$	-2,94
HNO <sub>2</sub>	$4,9.10^1$	-9,5
NO <sub>2</sub>	$1,2.10^{-2}$	-5
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\infty$	
NO <sub>3</sub>	$2,1.10^5$	-17,3
SO <sub>2</sub>	1,2	-6,27

Nous utilisons pour ces simulations le même mécanisme chimique en phase gazeuse que pour le scénario Land de l'intercomparaison d'EUROTRAC auquel a été ajouté la chaîne d'oxydation du dioxyde de soufre. Nous utilisons donc un mécanisme explicite en phase gazeuse comprenant la chimie du méthane, des  $\text{NO}_y$  et du soufre. Les taux de photolyse ont été calculés à midi en considérant, tout comme Jacob (1986) que la présence du nuage n'entraîne pas de perturbations du flux actinique et en utilisant les mêmes conditions : une latitude de  $15^\circ$ , une déclinaison solaire de  $0^\circ$  et un albédo de surface de 0,07.

Pour le mécanisme réactionnel de transfert de masse et en phase aqueuse, nous avons utilisé les mêmes que Jacob (1986). Le mécanisme de transfert de masse de Jacob est incomplet, il ne prend pas en compte notamment le transfert de  $\text{HNO}_4$  dans la phase aqueuse. De plus, Les coefficients d'accommodation sont tous égaux à 0,1. Les constantes de Henry des espèces nécessaires au calcul des taux de transfert sont données dans le Tableau 2-6, elles sont issues de Jacob (1986). La valeur  $\infty$  de la constante de Henry de  $\text{N}_2\text{O}_5$  signifie qu'il passe entièrement dans la phase aqueuse. Les constantes de dissociation et d'hydratation (et les équilibres correspondants) sont données dans le Tableau 2-7, elles sont issues de Jacob (1986). Elles sont utilisées pour le calcul des taux de transfert de masse (calcul des constantes de Henry effectives) et pour le calcul des taux de réaction en phase aqueuse comme expliqué précédemment (réactivité des espèces totales).

Tableau 2-7 : Constantes de dissociation et d'hydratation (pour le formaldéhyde) pour les espèces gazeuses transférées en phase aqueuse.

Equilibre	$K_{298}(\text{M}^n)$	$\Delta H_{298}^\circ (\text{kcal.mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.10^{-14}$	13,34
$\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$2,05.10^{-5}$	0
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$1,58.10^{-12}$	7,4
$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,78.10^{-4}$	0,3
$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5,1.10^{-4}$	2,5
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,4.10^{-7}$	2
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3.10^{-2}$	-4
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6,31.10^{-8}$	-2,99
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$	$1,8.10^3$	-8,04

Le mécanisme chimique en phase aqueuse est donc le même que Jacob (1986) à l'exception des réactions que Jacob (1986) a indiquées dans son mécanisme mais dont il précise qu'elles sont négligeables et de la chimie du chlore que nous n'avons pas considérée à cette étape du développement du mécanisme réactionnel en phase aqueuse. Cependant, Jacob (1986) a montré que dans le cas de son mécanisme chimique cette chimie est peu active. Le mécanisme utilisé est présenté dans le Tableau 2-8. Dans le cas où l'espèce totale est utilisée comme réactif au lieu de l'espèce aqueuse ou dissociée ou hydratée, le détail du mécanisme explicite est aussi précisé. Les constantes de réactions  $k_{\text{spec}}$  sont calculées d'après le principe expliqué précédemment (voir équation (2-8)). Les taux de photolyse en phase

aqueuse ont été calculés dans les mêmes conditions que ceux en phase gazeuse d'après Graedel et Wechsler (1981) tout comme dans Jacob (1986).

Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986).

Réaction		$k_{298}(\text{M}^n \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta H_{298^\circ}(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) + \text{O}_2$	(A1)	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$	(A2)	$7,9 \cdot 10^{-6}$	0
$\text{HO} + \text{HO}_2(\text{t}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	(A3)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{OH} + \text{HO}_2(\text{a}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	(A3b)	$7 \cdot 10^9$	3
$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	(A3t)	$1 \cdot 10^{10}$	3
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2(\text{t})$	(A4)	$2,7 \cdot 10^7$	3,4
$\text{OH} + \text{CO}_2(\text{t}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^-$	(A5)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^-$	(A5b)	$1,5 \cdot 10^7$	3,8
$\text{HO}_2(\text{t}) + \text{HO}_2(\text{t}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) + \text{O}_2$	(A6)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{HO}_2(\text{a}) + \text{HO}_2(\text{a}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2$	(A6b)	$8,6 \cdot 10^5$	4,7
$\text{HO}_2(\text{a}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A6t)	$1 \cdot 10^8$	3
$\text{O}_3 + \text{HO}_2(\text{t}) \rightarrow \text{OH} + 2 \text{O}_2$	(A7)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{O}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH} + 2 \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A7b)	$1,5 \cdot 10^9$	3
$\text{HO}_2(\text{t}) + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{CO}_2(\text{t})$	(A8)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{O}_2^- + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	(A8b)	$4 \cdot 10^8$	3
$\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) + \text{O}_2$	(A9)	$k_{\text{spec}}^{(\text{a})}$	
$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(A9b)	$7 \cdot 10^1$	11
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2(\text{t}) + \text{O}_2$	(A10)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2^- + \text{O}_2$	(A10b)	$2,8 \cdot 10^6$	5
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{t}) + \text{CO}_3^- \rightarrow \text{HO}_2(\text{t}) + \text{CO}_2(\text{t})$	(A11)	$8 \cdot 10^5$	5,6
$\text{HNO}_2(\text{t}) + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	(A12)	$J_{\text{spec}}$	
$\text{HNO}_2(\text{a}) + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	(A12b)	$3,4 \cdot 10^{-7}$	0
$\text{NO}_2^- + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH} + \text{OH}^-$	(A12t)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0
$\text{HNO}_2(\text{t}) + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A13)	$k_{\text{spec}}$	
$\text{HNO}_2(\text{a}) + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(A13b)	$1 \cdot 10^9$	3
$\text{NO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	(A13t)	$1 \cdot 10^{10}$	3

Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986), suite.

Réaction		$k_{298}(M^n.s^{-1})$	$\Delta H_{298^\circ}(kcal.mol^{-1})$
$HNO_2(t) + H_2O_2(t) \rightarrow NO_3^- + H_2O$	(A14)	$k_{spec}^{(b)}$	
$HNO_2(a) + H_2O_2(a) + H^+ \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$	(A14b)	$4,6.10^3$	13,8
$HNO_2(t) + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	(A15)	$k_{spec}$	
$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	(A15b)	$5.10^5$	13,8
$HNO_2(t) + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_3^-$	(A16)	$k_{spec}$	
$NO_2^- + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_3^-$	(A16b)	$1,2.10^9$	3
$NO_2 + OH \rightarrow NO_3^-$	(A17)	$1,3.10^9$	3
$NO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_2(t) + NO_3^-$	(A18)	$1.10^8$	3
$NO_2 + NO \rightarrow 2 HNO_2(t)$	(A19)	$3.10^8$	3
$NO_3^- + hv \rightarrow NO_2 + OH$	(A20)	$6,5.10^{-7}$	0
$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$	(A21)	$2,4.10^{-1}$	0
$NO_3 + HO_2(t) \rightarrow NO_3^- + O_2$	(A22)	$k_{spec}$	
$NO_3 + HO_2(a) \rightarrow NO_3^- + H^+ + O_2$	(A22b)	$4,5.10^9$	3
$NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	(A22t)	$1.10^9$	3
$NO_3 + H_2O_2(t) \rightarrow NO_3^- + H_2O$	(A24)	$1.10^6$	5,5
$NO_3 + CH_3OH \rightarrow NO_3^- + CH_2O(t) + HO_2(t)$	(A25)	$1.10^6$	5,5
$NO_3 + HCOOH(t) \rightarrow NO_3^- + CO_2(t) + HO_2(t)$	(A26)	$k_{spec}$	
$NO_3 + HCOOH(a) \rightarrow NO_3^- + H^+ + CO_2(a) + HO_2(a)$	(A26b)	$2,1.10^5$	6,4
$NO_3 + HCOO^- \rightarrow NO_3^- + CO_2(a) + HO_2(a)$	(A26t)	$6.10^7$	3
$CH_3O_2 + HO_2(t) \rightarrow CH_3OOH + O_2$	(A27)	$k_{spec}$	
$CH_3O_2 + HO_2(a) \rightarrow CH_3OOH + O_2$	(A27b)	$4,3.10^5$	6
$CH_3O_2 + O_2^- \rightarrow CH_3OOH + O_2 + OH^-$	(A27t)	$5.10^7$	3,2
$CH_3OOH + hv \rightarrow CH_2O(t) + OH + HO_2(t)$	(A28)	$7,4.10^{-6}$	0
$CH_3OOH + OH \rightarrow A CH_3O_2 + H_2O$	(A29)	$2,7.10^7$	3,4
$CH_3OOH + OH \rightarrow B CH_2O(t) + OH + H_2O$	(A30)	$1,9.10^7$	3,7
$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2O(t) + HO_2(t) + H_2O$	(A31)	$4,5.10^8$	3
$CH_3OH + CO_3^- \rightarrow CH_2O(t) + HO_2(t) + CO_2(t)$	(A32)	$2,6.10^3$	9

Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986), suite.

Réaction		$k_{298}(M^n.s^{-1})$	$\Delta H_{298^\circ}(kcal.mol^{-1})$
$CH_2O(t) + OH \rightarrow HCOOH(t) + HO_2(t) + H_2O$	(A33)	$k_{spec}$	
$H_2C(OH)_2 + OH \rightarrow HCOOH(a) + HO_2(a) + H_2O$	(A33b)	$2.10^9$	3
$HCOOH(t) + OH \rightarrow CO_2(t) + HO_2(t) + H_2O$	(A34)	$k_{spec}$	
$HCOOH(a) + OH \rightarrow CO_2(a) + HO_2(a) + H_2O$	(A34b)	$2.10^8$	3
$HCOO^- + OH \rightarrow CO_2(a) + HO_2(a) + OH^-$	(A34t)	$2,5.10^9$	3
$HCOOH(t) + CO_3^- \rightarrow CO_2(t) + HO_2(t)$	(A35)	$k_{spec}$	
$HCOO^- + CO_3^- \rightarrow CO_2(a) + HCO_3^- + HO_2(a) + OH^-$	(A35b)	$1,1.10^5$	6,8
$SO_2(t) + CH_2O(t) \rightarrow HOCH_2SO_3^-$	(A36)	$k_{spec}$	
$HSO_3^- + CH_2O(a) \rightarrow HOCH_2SO_3^-$	(A36b)	$7,9.10^2$	9,7
$SO_3^{2-} + CH_2O(a) \rightarrow HOCH_2SO_3^- + OH^-$	(A36t)	$2,5.10^7$	3,6
$HOCH_2SO_3^- \rightarrow SO_2(t) + CH_2O(t) + H_2O$	(A37)	$k_{spec}^{(a)}$	
$HOCH_2SO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + CH_2O(a) + H_2O$	(A37b)	$3,6.10^3$	9
$SO_2(t) + OH \rightarrow SO_3^- + H_2O$	(A38)	$k_{spec}$	
$HSO_3^- + OH \rightarrow SO_3^- + H_2O$	(A38b)	$9,5.10^9$	3
$SO_3^{2-} + OH \rightarrow SO_3^- + OH^-$	(A38t)	$5,5.10^9$	3
$HOCH_2SO_3^- + OH \rightarrow CH_2O(t) + SO_3^- + H_2O$	(A39)	$1,4.10^9$	3
$SO_3^- + O_2 \rightarrow SO_5^-$	(A40)	$1,5.10^9$	3
$SO_5^- + SO_2(t) \rightarrow HSO_5^- + SO_3^-$	(A41)	$k_{spec}$	
$SO_5^- + HSO_3^- \rightarrow HSO_5^- + SO_3^-$	(A41b)	$3.10^6$	4,8
$SO_5^- + HCOOH(t) \rightarrow HSO_5^- + CO_2(t) + HO_2(t)$	(A42)	$k_{spec}$	
$SO_5^- + HCOOH(a) \rightarrow HSO_5^- + CO_2(a) + HO_2(a)$	(A42b)	$2.10^2$	10,6
$SO_5^- + HCOO^- \rightarrow HSO_5^- + CO_2(a) + O_2^-$	(A42t)	$1,4.10^4$	8
$SO_5^- + HO_2(t) \rightarrow HSO_5^- + O_2$	(A43)	$k_{spec}$	
$SO_5^- + O_2^- \rightarrow HSO_5^- + O_2 + OH^-$	(A43b)	$1.10^8$	3
$SO_5^- + SO_5^- \rightarrow 2SO_4^- + O_2$	(A44)	$2.10^8$	3
$HSO_5^- + SO_2(t) \rightarrow 2SO_4^{2-}$	(A45)	$k_{spec}^{(b)}$	
$HSO_5^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H^+$	(A45b)	$7,5.10^7$	9,45
$HSO_5^- + OH \rightarrow SO_5^- + H_2O$	(A46)	$1,7.10^7$	3,8

Tableau 2-8. Mécanisme chimique en phase aqueuse, d'après Jacob (1986), suite.

Réaction		$k_{298}(M^n.s^{-1})$	$\Delta H_{298}^{\circ}(kcal.mol^{-1})$
$SO_4^- + SO_2(t) \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^-$	(A47)	$k_{spec}$	
$SO_4^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + SO_3^-$	(A47b)	$1,3.10^9$	3
$SO_4^- + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^-$	(A47t)	$5,3.10^8$	3
$SO_4^- + HO_2(t) \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$	(A48)	$k_{spec}$	
$SO_4^- + HO_2(a) \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + O_2$	(A48b)	$5.10^9$	3
$SO_4^- + O_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$	(A48t)	$5.10^9$	3
$SO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH$	(A49)	$k_{spec}^{(a)}$	
$SO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH$	(A49b)	$8.10^7$	3
$SO_4^- + H_2O_2(t) \rightarrow SO_4^{2-} + HO_2(t)$	(A50)	$1,2.10^7$	4
$SO_4^- + HNO_2(t) \rightarrow SO_4^{2-} + NO_2$	(A51)	$k_{spec}$	
$SO_4^- + NO_2^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_2$	(A51b)	$8,8.10^8$	3
$SO_4^- + CH_3OH \rightarrow SO_4^{2-} + CH_2O(t) + HO_2(t)$	(A52)	$2,5.10^7$	3,6
$SO_4^- + CO_2(t) \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3^-$	(A53)	$k_{spec}$	
$SO_4^- + HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + CO_3^-$	(A53b)	$9,1.10^6$	4,2
$SO_4^- + HCOOH(t) \rightarrow SO_4^{2-} + CO_2(t) + HO_2(t)$	(A54)	$k_{spec}$	
$SO_4^- + HCOOH(a) \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + CO_2(a) + HO_2(a)$	(A54b)	$1,4.10^6$	5,3
$SO_4^- + HCOO^- \rightarrow SO_4^{2-} + CO_2(a) + HO_2(a)$	(A54t)	$1,7.10^8$	3
$SO_2(t) + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$	(A55)	$k_{spec}$	
$HSO_3^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + O_2$	(A55b)	$3,2.10^5$	9,6
$SO_3^{2-} + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$	(A55t)	$1.10^9$	8
$SO_2(t) + H_2O_2(t) \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	(A56)	$k_{spec}^{(b)}$	
$HSO_3^- + H_2O_2(a) + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O$	(A56b)	$7,45.10^7$	9,45
$SO_2(t) + CH_3OOH \rightarrow SO_4^{2-} + CH_3OH$	(A57)	$k_{spec}^{(b)}$	
$HSO_3^- + CH_3OOH + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + CH_3OH$	(A57b)	$1,91.10^7$	7,56

(a) et (b) : Les constantes de ces réactions sont calculées en tant que réactions spéciales car les ions  $OH^-$  et  $H^+$  n'apparaissent pas explicitement dans le mécanisme (voir calcul du pH).

Les concentrations initiales en phase gazeuse sont indiquées dans le Tableau 2-9, elles sont issues de Jacob (1986), elles correspondent à un milieu rural propre. Elles sont le résultat d'une simulation obtenue à midi après plusieurs cycles diurnes. Les conditions standards des simulations sont présentées dans le Tableau 2-10. Le pH de 4,16 a été obtenu par Jacob

(1986) en laissant son système chimique s'équilibrer dans les conditions du Tableau 2-9 et du Tableau 2-10.

Tableau 2-9. Concentrations initiales en phase gazeuse, d'après Jacob (1986).

Espèce	Concentration (molec.cm <sup>-3</sup> )	Espèce	Concentration (molec.cm <sup>-3</sup> )
N <sub>2</sub>	1,316.10 <sup>19</sup>	HNO <sub>2</sub>	6,100.10 <sup>6</sup>
O <sub>2</sub>	3,492.10 <sup>18</sup>	HNO <sub>4</sub>	6,600.10 <sup>6</sup>
H <sub>2</sub> O	5,730.10 <sup>17</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,300.10 <sup>10</sup>
O <sub>3</sub>	5,900.10 <sup>11</sup>	HCHO	1,300.10 <sup>10</sup>
CO	3,300.10 <sup>12</sup>	CH <sub>3</sub> OOH	1,900.10 <sup>10</sup>
CH <sub>4</sub>	4,165.10 <sup>13</sup>	HCOOH	1,100.10 <sup>8</sup>
SO <sub>2</sub>	9,840.10 <sup>10</sup>	CH <sub>3</sub> OH	1,960.10 <sup>10</sup>
NO	2,600.10 <sup>8</sup>	OH	5,200.10 <sup>6</sup>
NO <sub>2</sub>	6,400.10 <sup>8</sup>	HO <sub>2</sub>	5,800.10 <sup>8</sup>
HNO <sub>3</sub>	4,00.10 <sup>9</sup>	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,900.10 <sup>8</sup>

Tableau 2-10. Conditions standards, d'après Jacob (1986).

Température (°K)	Rayon des gouttes (µm)	Contenu en eau liquide (vol/vol)	pH
293	10	5.10 <sup>-7</sup>	4,16

### 3.1.2. Résultats des simulations

Le premier résultat présenté sur la Figure 2-21 concerne l'évolution de l'acide formique et du formaldéhyde en fonction du pH. Ces deux espèces sont liées dans la phase aqueuse par la réaction A33. Ce résultat a été obtenu en effectuant plusieurs simulations dans les conditions standards du tableau 2-10 sauf pour le pH, dont les valeurs varient de 3 à 7. Les concentrations représentées sur la Figure 2-21 ont été obtenues après une heure de simulation en présence du nuage. La figure de gauche a été obtenue par Jacob (1986) dans les mêmes conditions. La comparaison des deux figures montre un bon accord entre nos résultats et ceux obtenus par Jacob (1986). On peut supposer que les légères différences observées proviennent de la différence entre le mécanisme réactionnel en phase gazeuse que nous utilisons et celui utilisé par Jacob (1986). En effet, le mécanisme réactionnel en phase gazeuse de Jacob (1986) inclut notamment la chaîne d'oxydation de l'éthylène. De plus, les constantes de réaction sont différentes de celles de notre mécanisme puisqu'elles proviennent de Logan (1981) et des recommandations du *Jet Propulsion Laboratory* (1983).

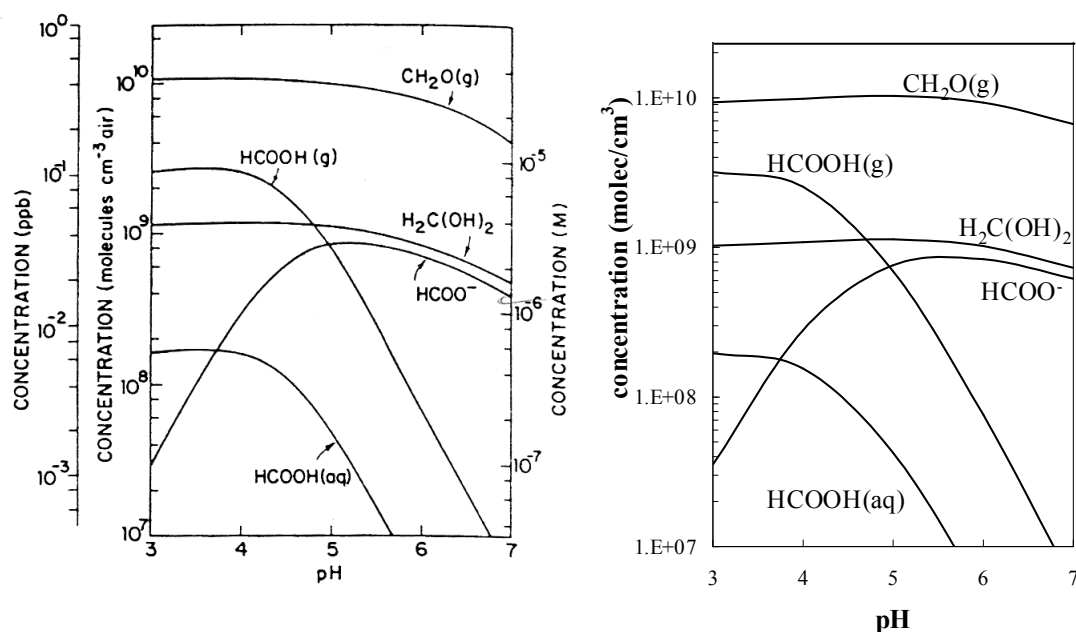


Figure 2-21. Concentration de l'acide formique et du formaldéhyde en fonction du pH 1 heure après l'apparition du nuage. A gauche, d'après Jacob (1986) et à droite pour nos simulations.

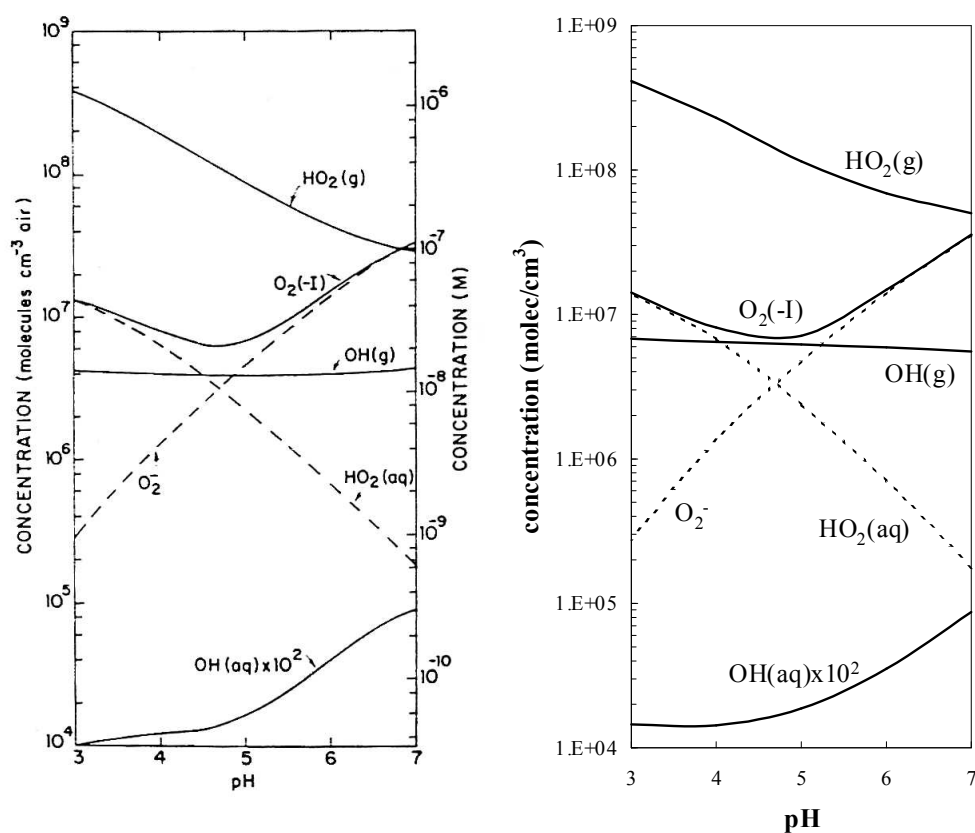


Figure 2-22. Concentration des  $\text{HO}_x$  en fonction du pH 1 heure après l'apparition du nuage. A gauche, d'après Jacob (1986) et à droite pour nos simulations.



La Figure 2-22 présente le même type de résultat que la Figure 2-21 mais pour les  $\text{HO}_x$  ( $\text{OH} + \text{HO}_2$ ). L'espèce  $\text{O}_2(-\text{I})$  représente  $\text{HO}_2$  total en phase aqueuse. On constate à nouveau un bon accord entre nos résultats et ceux de Jacob (1986) avec de faibles différences qui sont encore supposées provenir de la différence des mécanismes réactionnels en phase gazeuse.

Finalement, on voit que nos simulations reproduisent bien les résultats de Jacob (1986). Donc, on considère que notre code numérique est validé aux vues de ces résultats. Afin de compléter les résultats de Jacob (1986), nous avons réalisé des tests de sensibilité sur le contenu en eau liquide variable et sur les évolutions du facteur de répartition entre les phases en fonction du pH et du contenu en eau liquide constant et variable.

### 3.2. Tests sur les simulations mises en place d'après Jacob (1986)

#### 3.2.1. Variabilité du contenu en eau liquide

Nous avons la possibilité dans le modèle d'introduire un contenu en eau variable. Afin de regarder l'importance de la variabilité de ce paramètre microphysique, nous avons effectué une simulation avec le contenu en eau présenté sur la Figure 2-22. Ce contenu en eau liquide est un test académique, il représente schématiquement l'évolution microphysique du nuage : dans la phase 1 la croissance des hydrométéores par condensation et coalescence, dans la phase 2 la maturité du nuage (processus d'accrétion) et dans la phase 3 la dissipation par évaporation et précipitation du nuage (Pruppacher et Klett, 1997). Cette simulation a été effectuée, mis à part pour le contenu en eau liquide, dans les conditions standards du Tableau 2-10 avec les conditions initiales du Tableau 2-9. Ce contenu en eau a été choisi pour permettre une comparaison avec les résultats de Jacob (1986) qui a effectué plusieurs simulations dans les conditions standards du Tableau 2-10 mais avec un contenu en eau constant allant de  $1.10^{-7}$  à  $15.10^{-7}$  vol/vol.

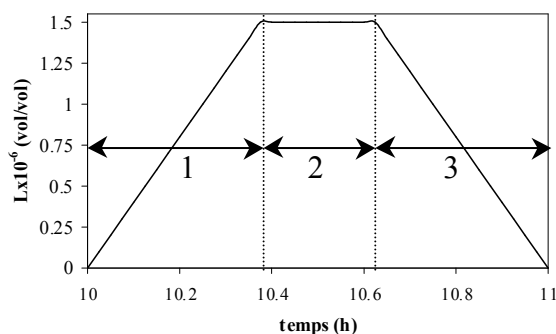


Figure 2-22. Contenu en eau liquide variable utilisé pour obtenir les résultats de la Figure 2-23, la phase 1 représente le développement du nuage, la phase 2 sa stabilisation et la phase 3, sa dissipation.

La Figure 2-23 montre les résultats obtenus par Jacob à contenu en eau liquide constant et ceux que nous avons obtenus avec le contenu en eau liquide de la Figure 2-23. Sur les deux figures, les concentrations des espèces gazeuses et de l'acide formique total sont exprimées en  $\text{molec}/\text{cm}^3$  d'air et les concentrations des espèces aqueuses en M. Le contenu en eau liquide étant variable, les deux échelles ne sont pas équivalentes. Les flèches sur la figure de droite représente le sens de l'évolution temporelle de la Figure 2-22. Si l'on compare les concentrations des espèces gazeuses, on constate des évolutions à peu près identiques avec une légère différence pour  $\text{HO}_2$  entre l'augmentation et la diminution du contenu en eau

liquide. Les légères différences entre les évolutions obtenues proviennent du fait que dans les simulations de Jacob (1986), les concentrations sont prises après une heure de simulation. Donc, pour les espèces gazeuses, OH et HO<sub>2</sub>, la variabilité du contenu en eau liquide ne joue pas un rôle primordial sur les valeurs des concentrations.

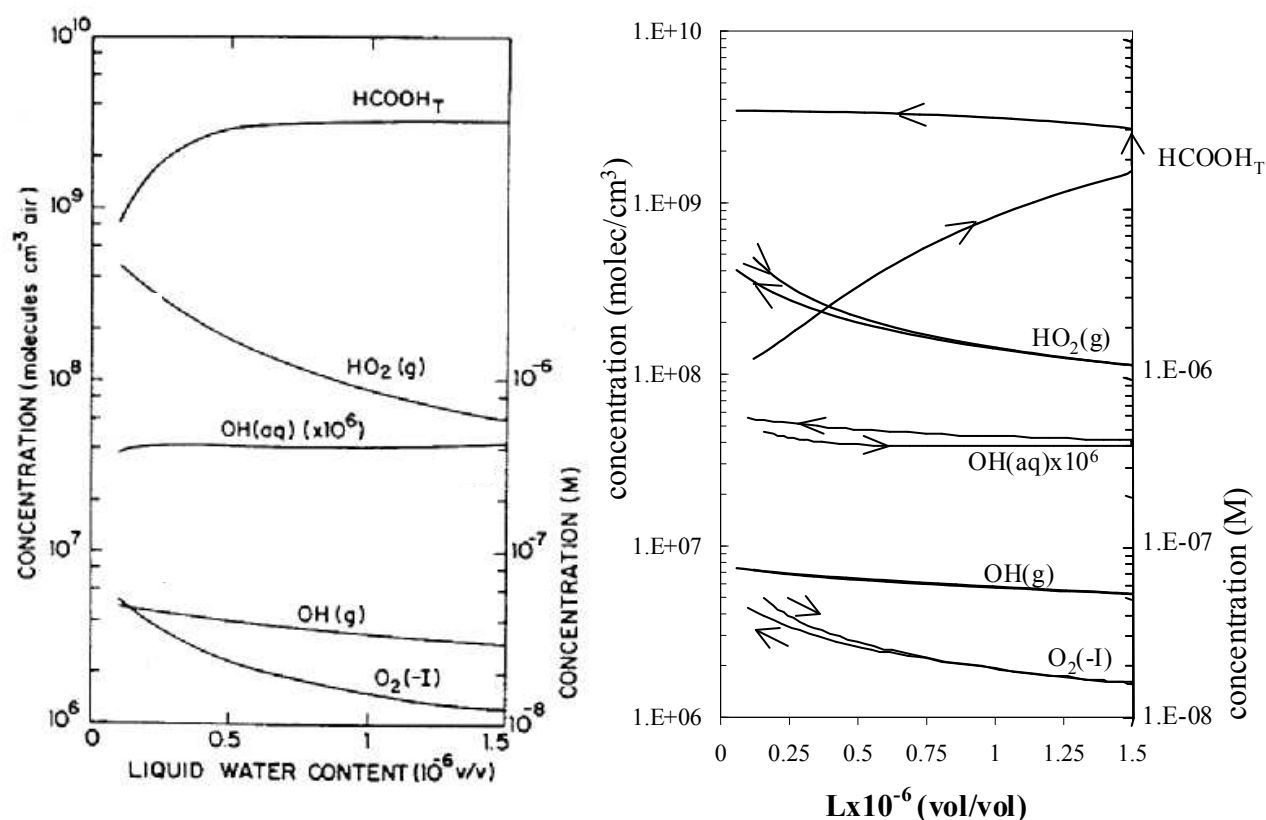


Figure 2-23. Concentration des HO<sub>x</sub> et de l'acide formique, à droite une heure après l'apparition du nuage pour les résultats de Jacob (1986) et en fonction du L variable de la figure VII à gauche pour notre simulation (les flèches indiquent son sens de variation).

Pour les espèces en phase aqueuse, OH et HO<sub>2</sub> total (représenté par O<sub>2</sub>(-I)), on constate des légères différences dans les deux cas surtout pour OH. Sur la figure de gauche, les concentrations aqueuses suivent les évolutions du contenu en eau liquide. Sur la figure de droite, la concentration de HO<sub>2</sub> total diminue tout comme sur la figure de gauche. Par contre, sur la figure de droite OH augmente pour se stabiliser à une valeur constante alors que sur la figure de gauche, OH diminue quand le contenu en eau liquide augmente pour se stabiliser rapidement puis, il augmente quand le contenu en eau diminue. On voit, donc, que pour les espèces aqueuses, la prise en compte de la variabilité du contenu en eau liquide est indispensable pour représenter la forte dépendance de la phase aqueuse à la microphysique du nuage.

Enfin, si l'on examine le cas de la concentration de l'acide formique total (concentration gazeuse plus concentration aqueuse), on voit apparaître un phénomène d'hystérésis sur la figure de gauche. En effet, quand le contenu en eau liquide augmente, la concentration totale augmente rapidement, puis elle augmente encore mais de façon très lente quand il diminue. Dans la phase de forte augmentation, les ordres de grandeur sont comparables avec ceux de la figure de droite. Cependant, on peut noter que l'augmentation est plus régulière avec une valeur initiale plus basse sur la figure de gauche par rapport à celle de droite. Ceci s'explique

par le fait que les résultats de la figure de droite ont été obtenus après une heure de simulation. On peut aisément expliquer les résultats de la figure de gauche en examinant la réactivité de l'acide formique dans les deux phases. Dans la phase gazeuse, l'acide formique est très peu réactif et il n'est produit que par des réactifs qui sont en très faibles quantités, il a alors un temps de vie relativement long. Dans la phase aqueuse, au contraire, il a une réactivité importante : il est produit de façon efficace par l'oxydation du formaldéhyde hydraté (qui est majoritaire) par OH. Donc, quand, le contenu en eau liquide augmente dans la première partie de la simulation, la réactivité de la phase aqueuse augmente également et on a alors une production importante d'acide formique total due à la phase aqueuse. Dans la deuxième phase de la simulation, quand le contenu en eau liquide est constant, on voit que la concentration d'acide formique total continue à augmenter légèrement. Enfin, quand le contenu en eau liquide diminue, l'augmentation devient très lente par rapport à la première phase ce qui s'explique par la diminution du contenu en eau liquide qui entraîne une diminution progressive de la production aqueuse. Dans le cas de l'acide formique, on voit bien que les courbes de Jacob (1986) ne sont pas représentatives de l'évolution du contenu en eau liquide.

Pour conclure, on a vu que la prise en compte de la variabilité du contenu en eau liquide est importante si l'on veut essayer de représenter l'hétérogénéité du nuage et sa rétroaction sur la chimie multiphasique. En effet, on a vu que la variation du contenu en eau liquide peut schématiser grossièrement l'apparition du nuage, son développement puis sa dissipation. Cet effet suggère que la prise en compte des conversions microphysiques qui accentuera les phénomènes observés comme l'a montré Grégoire et coll. (1994) est nécessaire à considérer. Ainsi, la conversion de l'eau nuageuse en eau de pluie (coalescence) représente une perte pour les concentrations aqueuses dans l'eau nuageuse qui est proportionnelle à la variation temporelle de l'eau de pluie (taux de coalescence). Le processus de sédimentation de la pluie est lui un puits net pour les espèces aqueuses. Ces premiers tests sur la variabilité du contenu en eau liquide anticipent l'importance de la prise en compte des échanges microphysiques et des processus d'évaporation et de précipitation.

### *3.2.2. Tests sur le facteur de répartition entre les phases*

#### *3.2.2.1. Introduction*

Nous avons vu dans le Chapitre 1, que le facteur de répartition entre les phases est un paramètre intéressant d'étudier. En effet, il prend en compte pour une espèce donnée qui est présente dans les deux phases, sa réactivité gazeuse, son transfert et sa réactivité aqueuse (voir équation (1-29)). Afin de compléter l'étude de sensibilité faite par Jacob (1986) sur le pH et le contenu en eau liquide, nous avons effectué le même type d'étude sur le facteur de répartition entre les phases de certaines espèces. Les espèces étudiées ont été choisies soit parce qu'elles sont très solubles ou très réactives ou encore les deux à la fois.

#### *3.2.2.2. Etude en fonction du pH*

Dans un premier temps, nous avons regardé l'évolution du facteur de répartition entre les phases en fonction du pH. Nous avons pour cela effectué les mêmes simulations que celles qui ont permis d'obtenir la Figure 2-21 et la Figure 2-22 en utilisant la possibilité du modèle de calculer le facteur  $q$  pour une liste donnée d'espèce contenue dans le fichier d'entrée du programme de résolution. La Figure 2-24 présente les résultats de ces simulations pour le facteur  $q$  de plusieurs espèces présentes dans les deux phases.

Tout d'abord, le graphe de droite regroupe des espèces dont le facteur  $q$  a des valeurs très proches de 1 quel que soit le pH. On peut donc dire que toutes ces espèces sont toujours à l'équilibre de Henry quel que soit le pH dans le cadre des simulations de Jacob (1986).

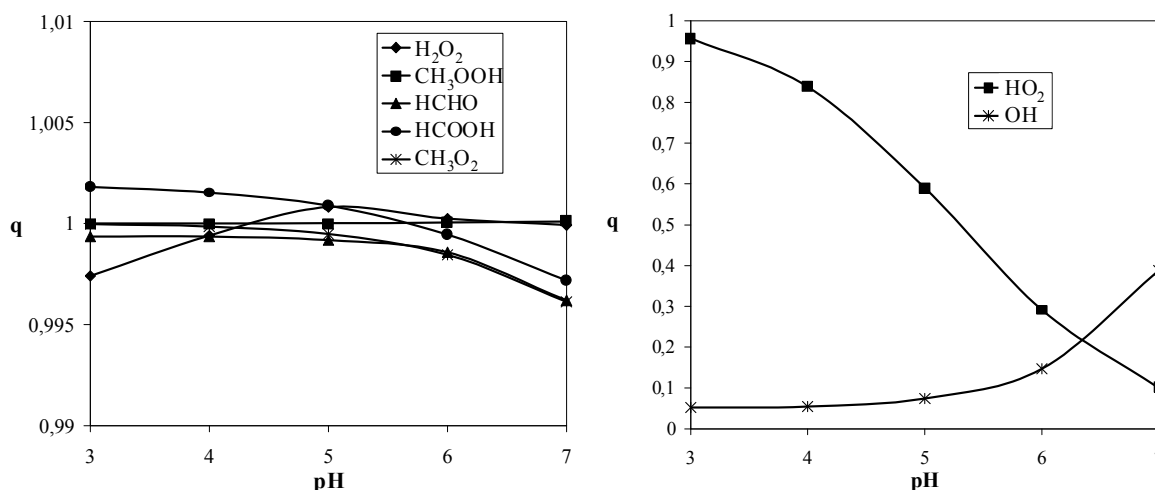


Figure 2-24. Facteur de répartition entre les phases une heure après l'apparition du nuage. A gauche, pour le peroxyde d'hydrogène, le méthylhydroperoxyde, le formaldéhyde, l'acide formique et le radical méthylperoxyde. A droite, pour les radicaux hydroxyl et hydroperoxyde.

Si l'on examine maintenant le graphe de gauche, on voit que les deux radicaux OH et HO<sub>2</sub> ne sont jamais à l'équilibre de Henry. En effet, ces deux espèces sont extrêmement réactives que ce soit dans la phase gazeuse ou dans la phase aqueuse. De plus, en fonction du pH, on observe pour les deux espèces une grande variabilité du facteur de répartition entre les phases avec une variation inversée pour les deux espèces. Pour OH, il varie de 0,05 à pH=3 jusqu'à environ 0,38 à pH=7 et pour HO<sub>2</sub>, il varie d'environ 0,96 à pH=3 jusqu'à environ 0,1 à pH=7.

Pour OH, la faible valeur du facteur q s'explique par sa réactivité très importante quel que soit le pH. De plus, l'augmentation à pH élevé s'explique facilement en observant sur la Figure 2-22 les variations de ses concentrations dans la phase aqueuse et gazeuse. En effet, la concentration de OH en phase gazeuse ne varie pas en fonction du pH alors que celle en phase aqueuse varie de la même façon que son facteur de répartition entre les phases.

Pour HO<sub>2</sub>, la variation de son facteur q est inverse et a lieu sur une plus grande gamme de valeurs que celle de OH. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la réactivité de HO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse avec le pH (Jacob, 1986) qui est liée à sa dissociation dans la phase aqueuse. En effet, les réactions les plus rapides de HO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse sont celles dans lesquelles est impliqué l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> qui devient de plus en plus majoritaire par rapport à la forme aqueuse quand le pH augmente.

### 3.2.2.3. Etude en fonction du contenu en eau liquide

Dans le cadre de cette étude, nous avons décidé d'examiner le facteur de répartition entre les phases de trois espèces : le peroxyde d'hydrogène, le radical hydroxyl et hydroperoxyde. Elles ont été choisies pour leur importance dans la chimie du nuage et de plus, on a constaté précédemment que les deux radicaux ont un facteur q très différent de 1. D'après la Figure 2-24, pour un pH d'environ 4,16 qui correspond aux conditions standards de simulation, le facteur q de OH vaut environ 0,055 et celui de HO<sub>2</sub> environ 0,81. Pour le peroxyde d'hydrogène, son facteur q est toujours proche de 1.

Dans un premier temps, nous avons effectué plusieurs simulations dans les conditions standards sauf pour le contenu en eau liquide que l'on fait varier de  $2,5 \cdot 10^{-7}$  à  $1,5 \cdot 10^{-6}$  vol/vol. Ces simulations sont présentées à gauche de la Figure 2-25. Ensuite, afin de regarder l'influence de la variation du contenu en eau liquide, paramètre microphysique important,

nous avons effectué une simulation dans les conditions standards mais avec le contenu en eau liquide variable de la Figure 2-22. Ces résultats sont présentés à droite de la Figure 2-25. Le début des courbes à l'apparition du nuage a été supprimé pour plus de lisibilité, tous les facteurs  $q$  partant de 0 à l'instant initial puisque les concentrations aqueuses sont nulles.

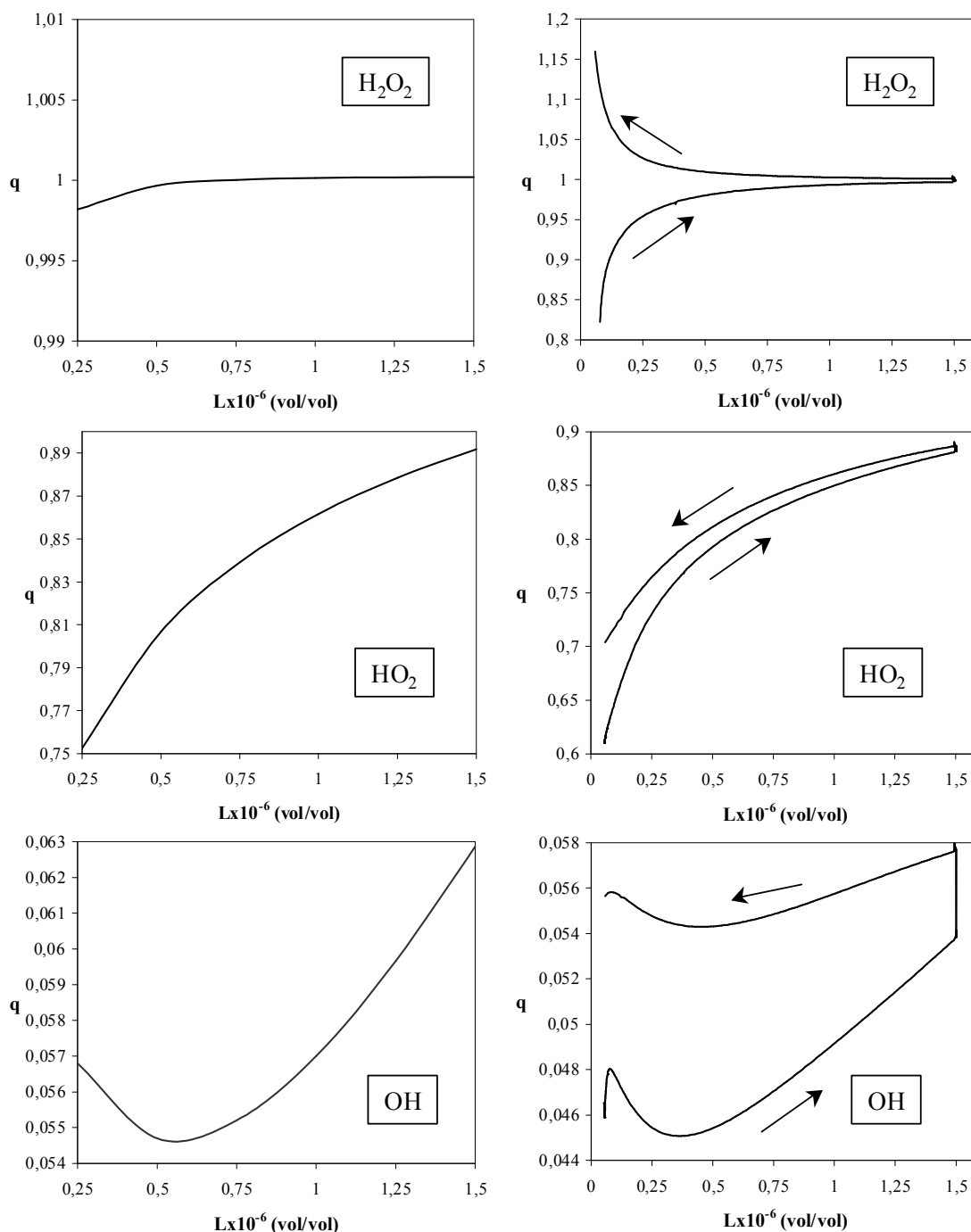


Figure 2-25. Evolution du facteur de répartition entre les phases pour le peroxyde d'hydrogène et les radicaux  $HO_2$  et  $OH$ . A gauche, pour des simulations à contenu en eau liquide constant une heure après l'apparition du nuage et à droite pour une simulation effectuée avec le contenu en eau liquide variable de la Figure 2-23, les flèches indiquent le sens de variation du contenu en eau.

La première remarque générale qu'amène l'observation des graphes de la Figure 2-25 est que les variations du facteur  $q$  sont faibles sauf pour  $\text{HO}_2$ . De plus, les évolutions générales des facteurs de répartition sont semblables pour toutes les espèces sur les graphes de gauche et sur les graphes de droite dans la phase d'augmentation du contenu en eau liquide. Enfin, en excluant OH, on peut voir que les facteurs  $q$  ont tendance à tendre vers 1 pour les deux situations quand le contenu en eau liquide augmente. Les déséquilibres sont donc plus importants à faible contenu en eau liquide.

Pour le peroxyde d'hydrogène qui n'est pas très réactif mais très soluble dans la situation particulière modélisée ici, on constate que la variabilité du contenu en liquide augmente son temps de mise à l'équilibre. Pour les deux radicaux, les différences entre les figures de gauche et de droite sont relativement faibles. Pour  $\text{HO}_2$ , l'équilibre de Henry n'est jamais atteint quel que soit le contenu en eau liquide. On peut expliquer sa déviation plus importante par rapport à l'équilibre à faible contenu en eau liquide par le terme  $Lk_1C_g$  qui est plus faible à faible LWC alors que le terme inverse du transfert ne dépend pas du contenu en eau liquide. Ainsi, la concentration en phase aqueuse de  $\text{HO}_2$  n'atteint pas la concentration de l'équilibre de Henry car il est très réactif et est donc consommé rapidement dans la phase aqueuse, sa vitesse de transfert entrant dans la goutte étant plus lente que sa vitesse de destruction aqueuse. Pour OH, son comportement peut s'expliquer tout comme pour  $\text{HO}_2$  par sa réactivité mais également par le fait qu'il est moins soluble que ce dernier.

Pour conclure sur la Figure 2-25, on voit que le facteur  $q$  englobe à la fois les effets de la cinétique du transfert de masse mais aussi des réactivités dans les deux phases. La comparaison des courbes de droite et de celles de gauche montrent que les simulations à contenu en eau liquide constant ne sont pas capables de représenter la phase de dissipation du nuage. De plus, les différentes mesures de ce facteur effectuées dans des nuages ou des brouillards ont montré sa grande variabilité en fonction des paramètres microphysiques du nuage (Pandis et Seinfeld, 1991 ; 1992 ; Winiwarter et coll., 1992 ; 1994 ; Ricci et coll., 1998). Finalement, ces résultats montrent à nouveau l'importance de la prise en compte de la microphysique dans l'étude de la chimie multiphasique.

## 4. Développement et tests du module de microphysique

### 4.1. Introduction

Le choix d'un schéma microphysique dépend bien sûr de l'objectif final d'utilisation du modèle que l'on veut développer. Si l'on souhaite à terme avoir un outil d'interprétation de données réelles de chimie des nuages, on doit prévoir son insertion dans un modèle dynamique. Ainsi un schéma spectral de microphysique couplé à une chimie multiphase détaillée est incompatible avec de tels développements futurs, même si les capacités des calculs ont été récemment augmentés avec l'apparition des calculateurs parallèles. Comme souligné par Huret et coll. (1994), le schéma fondé sur la paramétrisation de Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d) et de (Richard et coll., 1984) qui permettent de représenter l'eau nuageuse et l'eau de pluie de façon quasi-spectrale est un bon compromis entre une représentation réaliste de la composition hétérogène des nuages et des développements de modélisation du transport/chimie.

Afin de prendre en compte plus physiquement l'évolution nuageuse, nous avons donc développé un module de microphysique quasi-spectral fondé sur les travaux de Berry et Reinhardt (1974a, b, c, d) suivant une version simplifiée de la paramétrisation de Nickerson et coll. (1986). Dans cette version, l'eau nuageuse est traitée de façon globale. Il pourra par la suite être amélioré par la prise en compte de l'évolution spectrale de l'eau nuageuse avec condensation sur un spectre de noyaux de condensation nuageuse initial. Le couplage avec le

module de chimie permettra de prendre en compte les processus microphysiques dans l'évolution des concentrations chimiques dans l'atmosphère. Par exemple, la formation de la pluie représente un puits net pour les espèces chimiques dissoutes dans les gouttes de pluie à travers le processus de sédimentation. Nous allons présenter brièvement ce module et les paramétrisations qu'il utilise.

#### 4.2. Développement d'un module de microphysique quasi-spectral

Cette version utilise trois variables indépendantes pour décrire l'eau condensée :  $q_{cw}$  rapport de mélange de l'eau nuageuse,  $q_{rw}$  rapport de mélange de l'eau précipitante et  $N_{rw}$  concentration en eau précipitante. Parmi ces trois variables,  $q_{rw}$  et  $N_{rw}$  sont pronostiques et  $q_{cw}$  se déduit de façon diagnostique de la variable pronostique  $q$  représentant la somme des rapports de mélange en vapeur d'eau  $q_v$  et en eau nuageuse  $q_{cw}$ . Le pas de temps utilisé est de 10 secondes. Le système d'unité est MKS.

Dans la version simplifiée de la paramétrisation de Nickerson et coll. (1986), trois variables sont suivies :  $q$ ,  $q_{rw}$  et  $N_{rw}$ . Les rapports de mélanges sont exprimés en kg/kg et la concentration en nombre de gouttes par  $m^3$ . Le processus de condensation repose sur l'hypothèse de tout ou rien c'est à dire que quand la sursaturation est atteinte,  $q_v$  est égal au rapport de mélange de la vapeur saturante et l'excès de vapeur est converti en eau nuageuse. Le processus de croissance des gouttes par condensation n'est donc pas traité de façon réaliste. Dans ce cas, on dit que l'eau nuageuse est traitée de façon globale qui se résume par :

$$\begin{aligned} q &= q_v + q_{cw} \\ \text{si } q &\geq q_{vs} \Rightarrow q_{cw} = q - q_{vs} \\ q_v &= q_{vs} \\ \text{si } q &< q_{vs} \Rightarrow q_{cw} = 0 \\ q_v &= q \end{aligned} \quad (2-9)$$

où :

$q_{vs}$  est le rapport de mélange de la vapeur saturante en kg/kg.

De plus dans le cas où il y a simultanément évaporation ( $q_v < q_{vs}$ ) et présence d'eau précipitante, on évapore tout ou partie de l'eau précipitante.

##### 4.2.1. Equations prédictives et distributions des gouttes

Les processus microphysiques pris en compte sont : l'autoconversion (coalescence des gouttes nuageuses entre elles produisant des gouttes de pluie), l'accrétion (coalescence des gouttes nuageuses et des gouttes de pluie), l'autocollection (coalescence des gouttes de pluie entre elles) et enfin la sédimentation des gouttes de pluie. L'ensemble d'équation s'écrit alors pour chacune des variables :

$$\frac{dq}{dt} = - \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_{AU} - \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_{AC} \quad (2-10)$$

$$\frac{dq_{rw}}{dt} = \left( \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{AU} + \left( \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{AC} - \left( \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{SE} - \left( \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{EV} \quad (2-11)$$

$$\frac{dN_{rw}}{dt} = \left( \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{AU} + \left( \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{SC} - \left( \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{SE} - \left( \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{EV} \quad (2-12)$$

où :

AU représente l'autoconversion, AC l'accrétion, SE la sédimentation, SC l'autocollection et EV l'évaporation de la pluie.

Les termes d'autoconversion et d'accrétion sont reliés par les relations :

$$\left. \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{AU} = - \left. \frac{\partial q_{cw}}{\partial t} \right)_{AU} = - \left. \frac{\partial q}{\partial t} \right)_{AU} \quad (2-13)$$

$$\left. \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{AC} = - \left. \frac{\partial q_{cw}}{\partial t} \right)_{AC} = - \left. \frac{\partial q}{\partial t} \right)_{AC} \quad (2-14)$$

L'eau nuageuse et l'eau de pluie sont distribuées selon une distribution log-normale de paramètres  $D_0$  et  $\sigma$  : le nombre de goutte dont le diamètre est dans l'intervalle  $D$ ,  $D+dD$  est :

$$dN(D) = \frac{N_w}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)\right] dD \quad (2-15)$$

où :

$D_0$  est le diamètre médian de la loi en m et  $\sigma$  est l'écart type de la loi.

Le rapport de mélange en eau s'écrit alors :

$$q_w = \frac{\pi \rho_w}{6 \rho_a} \int_0^\infty D^3 N(D) dD = \frac{N \pi \rho_w}{6 \rho_a} D_0^3 \exp\left(\frac{9}{2} \sigma^2\right) \quad (2-16)$$

où :

$\rho_a$  est la masse volumique de l'air en  $\text{kg/m}^3$  et  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau liquide en  $\text{kg/m}^3$ .

Pour l'eau nuageuse, ces deux paramètres sont fixés et la distribution est identique au cours du temps. L'introduction d'une distribution à priori inutile pour l'eau nuageuse est nécessaire pour le calcul du terme d'autoconversion et permattrat par la suite l'introduction de la nucléation et de la condensation selon Richard et coll. (1984). Les valeurs du couple ( $D_{0c}$ ,  $\sigma_c$ ) sont choisies selon la situation que l'on veut représenter : maritime ou continentale.

Pour l'eau de pluie, seul  $\sigma_r$  est fixé, sa valeur est prise égale à 0,547. Par contre, son rayon médian est calculé à partir de l'équation (2-16) à chaque pas de temps. Donc, pour l'eau de pluie, la distribution varie au cours du temps.

#### 4.2.2. Paramétrisation des processus microphysiques

##### 4.2.2.1. Autoconversion

L'autoconversion est le seul mécanisme d'initiation de l'eau précipitante. C'est un processus de coalescence stochastique. Les taux d'autoconversion s'écrivent :

$$\left. \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{AU} = \alpha \rho_a q_{cw}^2 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{AU} = 3,5 \cdot 10^9 \alpha (\rho_a q_{cw})^2 \quad (2-17)$$

Le coefficient  $\alpha$  dépend des caractéristiques du spectre nuageux :



$$\alpha = 0,0067 \left[ 10^{16} \overline{N_{cw}}^{-4/3} \sqrt{\text{var } x} - 2,7 \right] \left[ 10^4 \left( \overline{N_{cw}}^{-1} \sqrt{\text{var } x} \right)^{1/3} - 1,2 \right] \quad (2-18)$$

où :

$$\text{var } x = \exp(9\sigma_c^2) - 1$$

$$\overline{N_{cw}}^{-1} = \frac{\rho_a q_{cw}}{N_{cw}} = \frac{\pi \rho_w}{6} D_{0c}^3 \exp\left(\frac{9}{2} \sigma_c^2\right)$$

#### 4.2.2.2. Accrétion

Quand les gouttes de pluie embryonnaires sont formées, elles peuvent croître par accrétion, c'est à dire par collision et coalescence avec les gouttes nuageuses. C'est un processus de coalescence continue. Le taux d'accrétion s'écrit :

$$\left( \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{AC} = \frac{3\rho_a q_{rw} q_{cw}}{2\rho_w D_{gr}} \gamma_c^2 (D_{gr}, \overline{D_{cw}}) [V(D_{gr}) - V(\overline{D_{cw}})] \quad (2-19)$$

où :

$\overline{D_{gr}}$  est le diamètre prédominant de la distribution de l'eau de pluie en m

$\overline{D_{cw}}$  est le diamètre moyen de la distribution de l'eau nuageuse en m

$\gamma(D, D')$  est l'efficacité de collision entre les gouttes de diamètre D et D'

$V(D)$  est la vitesse limite de chute des gouttes de diamètre D en  $\text{m.s}^{-1}$ .

Le diamètre prédominant de la distribution de l'eau de pluie s'exprime par :

$$D_{gr} = \left( \frac{6\rho_a q_{rw}}{\pi \rho_w N_{rw}} \right)^{1/3} \exp(3\sigma_r^2) \quad (2-20)$$

Le diamètre moyen des gouttes nuageuses s'écrit :

$$\overline{D_{cw}} = D_{0c} \exp\left(\frac{3}{2} \sigma_c^2\right) \quad (2-21)$$

L'efficacité de collision est calculée d'après la paramétrisation de Berry (1967). Les vitesses limite de chute sont calculées suivant la paramétrisation de Berry et Pranger (1974) qui donne comme expression pour une goutte de diamètre D :

$$V(D) = \frac{\eta R_e}{D \rho_a} \quad (2-22)$$

où :

$\eta$  est la viscosité dynamique de l'air.

$R_e$  est le nombre de Reynolds de l'écoulement de l'air autour des gouttes.

L'expression du nombre de Reynolds est obtenue à partir des données de Beard et Pruppacher (1969) et de Gunn et Kinzer (1949). La viscosité dynamique de l'air est donnée par la relation :

$$\eta = 1,496286 \cdot 10^{-6} \frac{T^{1,5}}{T + 120} \quad (2-23)$$

où :

T est la température en Kelvin.

#### 4.2.2.3. Autocollection

Ce processus correspond à la collision coalescence des gouttes de pluie entre elles avec production d'une plus grosse goutte. Il n'agit que sur le nombre de gouttes de pluie. C'est un processus de coalescence stochastique. Le taux d'autocollection s'écrit :

$$\left. \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{SC} = \frac{3D_{gr}^2 N_{rw} \rho_a q_{rw}}{2\rho_w (D_{gr}^3 + \overline{D_{rw}}^3)} \gamma_c^2 (D_{gr}, \overline{D_{rw}}) [V(D_{gr}) - V(\overline{D_{rw}})] \quad (2-24)$$

où :

$\overline{D_{rw}}$  est le diamètre moyen de la distribution de l'eau de pluie en m.

Ce diamètre est donné par la relation (2-21) en remplaçant les paramètres de la distribution de l'eau nuageuse par ceux de la pluie. L'efficacité de collision et les vitesses limites de chute sont calculées selon les mêmes paramétrisation que pour le calcul du taux d'accrétion.

#### 4.2.2.4. Sédimentation

La sédimentation représente un puits net d'eau liquide, c'est la précipitation de l'eau de pluie. Les taux de sédimentation s'écrivent :

$$\left. \frac{\partial q_{rw}}{\partial t} \right)_{SE} = -\frac{\partial S_{q_{rw}}}{\partial z} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial N_{rw}}{\partial t} \right)_{SE} = -\frac{\partial S_{N_{rw}}}{\partial z} \quad (2-25)$$

où  $S_{q_{rw}}$  et  $S_{N_{rw}}$  sont respectivement le flux de sédimentation pour l'eau de pluie en  $(\text{kg/kg}).\text{m}.\text{s}^{-1}$  et le flux de sédimentation pour les gouttes de pluie en nombre de gouttes. $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Pour le rapport de mélange en eau de pluie, le flux de sédimentation s'écrit :

$$S_{q_{rw}} = \frac{q_0 V(D_{0r})}{\sqrt{2}\sigma_r p} \exp\left[\frac{(k_2 + 2)^2}{4p^2}\right] \quad (2-26)$$

où :

$V(D_{0r})$  est la vitesse limite de chute des gouttes de rayon  $D_{0r}$  en  $\text{m}.\text{s}^{-1}$

$$q_0 = \frac{\pi N_{rw} \rho_w D_{0r}^3}{6\rho_a}$$

$$p = \sqrt{\frac{1}{2\sigma_r^2} + 0,1720647}$$

$$k_2 = 3,04014 - 0,1147098 \ln\left(\frac{4\rho_a \rho_w g D_{0r}^3}{3\eta^2}\right) \quad \text{avec } g \text{ l'accélération de l'apesanteur } (9,8 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}).$$

Pour le nombre de gouttes de pluie, le flux de sédimentation s'écrit :

$$S_{N_{rw}} = \frac{N_{rw} V(D_{0r})}{\sqrt{2}\sigma_r p} \exp\left[\frac{(k_2 - 1)^2}{4p^2}\right] \quad (2-27)$$

Le module de microphysique ne évolue seulement en fonction du temps et ne comporte pas de niveaux verticaux. Il ne permet donc pas le calcul des gradients verticaux des flux de sédimentation. Pour cette raison, le processus de sédimentation n'est pas considéré dans un premier temps.

#### 4.2.2.5. Evaporation

Le taux d'évaporation de l'eau de pluie est fondé sur la formulation théorique de Pruppacher et Klett (1997) intégrée sur le spectre dimensionnel log-normal des gouttes de pluie. Cette formulation inclut les effets de ventilation, de variation de pression et de température. Pour le rapport de mélange en eau de pluie, le taux d'évaporation s'écrit :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{EV} = \frac{2\pi}{A_3} N_{rw} \left( -4,33 \cdot 10^5 \overline{D_{rw}}^3 + 5,31 \overline{D_{rw}}^2 \exp(-\sigma_r^2) \right. \\ \left. + 0,572 \overline{D_{rw}} \exp(-\sigma_r^2) \right) \frac{q_{vs} - q_v}{q_{vs}} \end{aligned} \quad (2-28)$$

où :

$A_3 = \frac{RT}{e_s D_v} + \frac{\rho_w l_v}{k_a T} \left( \frac{l_v}{R_v T} - 1 \right)$  ; R est la constante des gaz parfait ; T, la température ;  $e_s$  la pression partielle de vapeur saturante ;  $l_v$ , la chaleur latente de vaporisation,  $D_v$ , la diffusivité de l'eau,  $k_a$  la conductivité thermique de l'air sec et  $R_v$  la constante des gaz parfaits pour l'eau vapeur.

On considère aussi la variation du nombre de gouttes par évaporation en calculant le nombre de gouttes de pluie qui s'évaporent totalement pendant un pas de temps dt :

$$N_{EV} = \int_0^{D_{crit}} \frac{N_{rw}}{\sqrt{2\pi}\sigma_r D} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_r^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_{0r}}\right)\right) dD \quad (2-29)$$

où le diamètre critique  $D_{crit}$  se calcule en résolvant :

$$\int_0^{D_{crit}} D dD = \int_t^{t+dt} \frac{4}{A_3 \rho_w} \left( 1 - \frac{q_v}{q_{vs}} \right) dt \quad (2-30)$$

Ainsi cette paramétrisation microphysique permet de considérer l'évaporation partielle et totale de l'eau précipitante.

#### 4.2.3. Tests du module : production de la pluie dans un cas maritime et continental

Nous allons présenter ici deux exemples d'évolution spectrale de l'eau de pluie avec le module de microphysique pour deux spectres nuageux typiques d'une masse d'air maritime ou continental. Les deux couples de valeurs suivants sont retenus (Berry et Reinhardt, 1973) :

Maritime  $\Rightarrow D_{0c} = 35,63 \mu m$  ;  $\sigma_c = 0,28$

Continental  $\Rightarrow D_{0c} = 17,5 \mu m$  ;  $\sigma_c = 0,15$

Les conditions physiques utilisées pour ces deux simulations sont identiques, elles sont résumées dans le Tableau 2-11, on laisse les spectres évoluer pendant une heure.

Tableau 2-11. Conditions physiques initiales pour le module de microphysique.

$q_{cw}$ (g.m <sup>-3</sup> )	T (°K)	RH (%)	w (m.s <sup>-1</sup> )	P (hPa)	t (s)
0,3	278	100	1	850	3600

La Figure 2-26 et la Figure 2-27 présentent les évolutions temporelles du spectre de l'eau de pluie en nombre de gouttes (voir équation (2-15)) respectivement pour le cas maritime et le cas continental, les spectres sont donnés au premier pas de temps, puis toutes les 10 minutes (i.e. les 600 secondes).

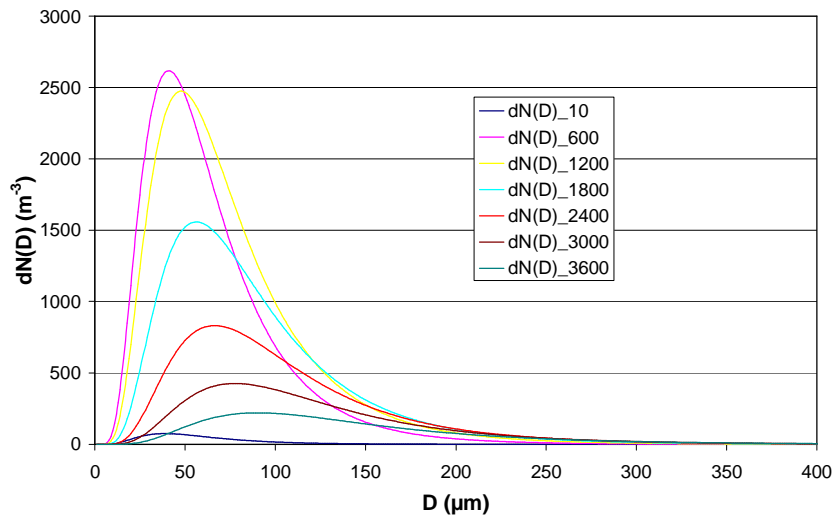


Figure 2-26. Evolution du spectre de l'eau de pluie en nombre de gouttes, cas maritime.

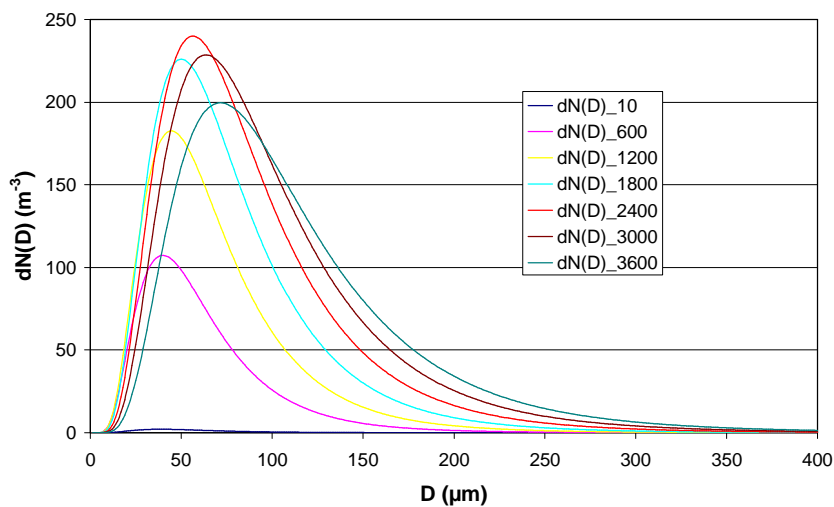


Figure 2-27. Evolution du spectre de l'eau de pluie en nombre de gouttes, cas continental.

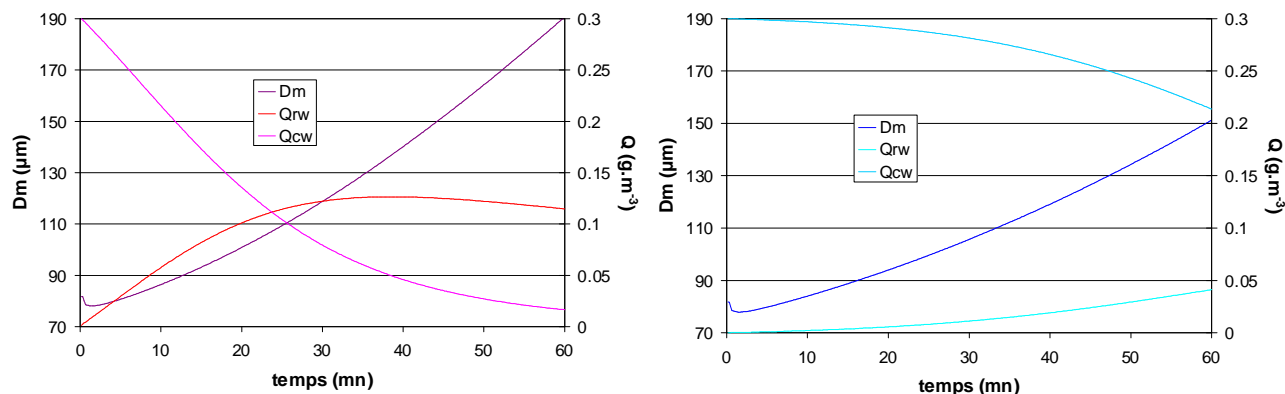


Figure 2-28. Evolution temporelle des diamètres moyens des gouttes de pluie (échelle de gauche) et des rapports de mélange en eau nuageuse et en eau de pluie (échelle de droite) pour le cas maritime à gauche et continental à droite.

La Figure 2-28 montre l'évolution temporelle du diamètre moyen des gouttes de pluie et des rapports de mélange en eau nuageuse et en eau précipitante pour le cas maritime et continental.

La Figure 2-26, 2-27 et 2-28 montrent des comportements très différents entre le cas maritime et continental.

Dans le cas maritime, les gouttes de pluie sont produites en nombre important dans les dix premières minutes de la simulation. Par la suite, le spectre des gouttes de pluie s'étale indiquant un grossissement des gouttes (cf. Figure 2-26). La Figure 2-28 montre bien la conversion de l'eau nuageuse en eau précipitante avec augmentation continue du diamètre moyen des gouttes de pluie.

Dans le cas continental, la production de pluie est beaucoup moins importante et plus lente que dans le cas maritime comme le montre l'évolution des spectres de la pluie de la Figure 2-27. La Figure 2-28 montre bien dans ce cas que les gouttes de pluie restent relativement petites, la précipitation s'effectuant sous forme de bruine. La Figure 2-28 montre également que le nuage de type continental a un temps de vie beaucoup plus long que le nuage maritime puisque après une heure de simulation, le contenu en eau liquide de ce nuage est d'environ  $0,25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  alors qu'il n'est plus que d'environ  $0,14 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  pour le nuage maritime. Cette différence s'explique par la plus grande efficacité du processus de sédimentation et de coalescence dans le cas maritime.

Finalement, le module de microphysique présente des résultats cohérents puisqu'il est capable de simuler les caractéristiques de l'évolution de nuages de type maritime et continental.

## 5. Couplage entre le modèle de chimie multiphase et le module de microphysique

Le couplage du module de chimie avec le module de microphysique implique la prise en compte de deux catégories d'eau liquide dans le module de chimie : l'eau nuageuse et l'eau précipitante. Les évolutions des concentrations chimiques dans la phase gazeuse, l'eau nuageuse et l'eau de pluie s'écrivent alors :

$$\frac{dC_g}{dt} = P_g - D_g C_g - q_{cw} k_{tcw} C_g + \frac{k_{tcw}}{H_{eff} RT} C_{cw} - q_{rw} k_{trw} C_g + \frac{k_{trw}}{H_{eff} RT} C_{rw} \quad (2-31)$$

$$\frac{dC_{cw}}{dt} = P_{cw} - D_{cw}C_{cw} + q_{cw}k_{tcw}C_g - \frac{k_{tcw}}{H_{eff}RT}C_{cw} \quad (2-32)$$

$$\frac{dC_{rw}}{dt} = P_{rw} - D_{rw}C_{rw} + q_{rw}k_{trw}C_g - \frac{k_{trw}}{H_{eff}RT}C_{rw} \quad (2-33)$$

où :

$C_g$ ,  $C_{cw}$ ,  $C_{rw}$  sont les concentrations chimiques respectivement en phase gazeuse, dans l'eau nuageuse et dans l'eau précipitante en  $\text{molec.cm}^{-3}$

$P_g$ ,  $P_{cw}$ ,  $P_{rw}$ ,  $D_g$ ,  $D_{cw}$ ,  $D_{rw}$  sont les taux de production et de destruction chimique pour les phases gazeuses et aqueuses

$q_{cw}$ ,  $q_{rw}$  sont les contenues en eau nuageuse et en eau de pluie en vol/vol

$k_{tcw}$ ,  $k_{trw}$  sont les constantes de transfert de masse (Schwartz, 1986) pour l'eau nuageuse et l'eau de pluie en  $\text{s}^{-1}$

$H_{eff}$  est la constante de Henry effective en  $\text{M.atm}^{-1}$

$T$  est la température en K

$R$  est la constante des gaz parfaits ( $=0,08206 \text{ atm.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

En réalité, la chimie en présence de l'eau nuageuse et de l'eau de pluie sont découplées. En effet, si l'eau nuageuse et l'eau de pluie ont dépassé le seuil au-delà duquel la chimie est activée, le module de chimie est appelé une première fois pour le nuage et une deuxième fois pour la pluie. Lors de l'appel pour la pluie, ce sont les concentrations en phase gazeuse sortie de l'appel pour le nuage qui servent de conditions initiales en phase gazeuse. Par contre, les conditions initiales dans l'eau de pluie correspondent aux concentrations dans l'eau de pluie du pas de temps précédent qui ont été modifiées si nécessaire par les taux de transfert microphysiques.

Le module de microphysique tourne à un pas de temps de 10 secondes. A chaque pas de temps microphysique, le module de chimie multiphase est appelé une ou deux fois selon qu'il y est du nuage et de la pluie ou l'un ou l'autre et tourne alors pendant 10 secondes jusqu'au pas de temps microphysique suivant. Il utilise en entrée les nouveaux contenus en eau nuageuse et en eau de pluie ainsi que les diamètres moyens pour le calcul des constantes de transfert de masse. Il utilise également en conditions initiales les concentrations chimiques modifiées par les taux microphysiques. Cette modification s'effectue en utilisant la combinaison de la formulation de Huret (1994) et de Taylor (1989) suivant :

$$C_{cw,i} = C_{cw,i-1} - \frac{T_{\mu\phi,cw}\Delta t}{q_{cw}}C_{cw,i-1} \quad (2-34)$$

$$C_{rw,i} = C_{rw,i-1} - \frac{T_{\mu\phi,rw}\Delta t}{q_{rw}}C_{rw,i-1} \quad (2-35)$$

où :

$C_{cw,i}$ ,  $C_{rw,i}$  sont les nouvelles concentrations chimiques dans l'eau nuageuse et dans l'eau de pluie utilisées en condition initiale du module de chimie en M

$C_{cw,i-1}$ ,  $C_{rw,i-1}$  sont les concentrations chimiques dans l'eau nuageuse et dans l'eau de pluie en sortie du module de chimie en M

$T_{\mu\phi,cw}$ ,  $T_{\mu\phi,rw}$  sont les taux microphysiques pour l'eau nuageuse et l'eau de pluie en  $(\text{kg/kg}).\text{s}^{-1}$

$\Delta t$  est le pas de temps microphysique = 10 s

$q_{cw}$ ,  $q_{rw}$  sont les rapports de mélange pour l'eau nuageuse et l'eau de pluie en  $\text{kg/kg}$ .

Les taux microphysiques sont donnés par le module de microphysique, ils s'écrivent :

$$T_{\mu\phi,cw} = -\left.\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{AU} - \left.\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{AC} \quad (2-36)$$

$$T_{\mu\phi,rw} = \left.\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{AU} + \left.\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{AC} - \left.\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{SE} - \left.\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{EV} \quad (2-37)$$

Les transferts microphysiques sont pris en compte pour la chimie si les deux contenues en eau de nuage et de pluie ont dépassé le seuil après lequel la chimie est activée respectivement dans le nuage ou la pluie, seule l'évaporation de la pluie est encore considérée si l'eau nuageuse a été entièrement convertie en eau précipitante. Dans ce cas, tant que l'eau de pluie évapore partiellement, on récupère dans la phase gazeuse les quantités chimiques perdues par l'eau précipitante et données par les relations (2-35) et (2-37).

Pour l'évaporation du nuage ou l'évaporation totale de la pluie, le devenir des espèces chimiques dissoutes pose problème. car on ne considère pas la chimie des aérosols c'est à dire qu'en dessous d'un certain seuil en eau liquide, on ne considère plus la chimie dans les gouttes. Le problème de l'évaporation des gouttes et du dégazage des espèces chimiques contenues dans les gouttes qui l'accompagne est un problème de thermodynamique qui nécessite pour être résolu la prise en compte de la chimie dans les aérosols humides. On a donc dû utiliser une paramétrisation qui essaye de représenter la quantité de gaz qui était contenue dans la goutte que l'on récupère après évaporation du nuage ou de l'évaporation totale de la pluie. Nous avons décidé d'utiliser la formulation suivante : on ne récupère que la partie dissolue des espèces ce qui exclut les ions et les espèces hydratées qui restent dans la gouttelette qui redevient un aérosol humide. Donc, dès que le contenu en eau liquide (nuage ou pluie) devient inférieur au seuil, on ajoute aux concentrations gazeuses la partie dissolue des espèces contenues dans les gouttes.

## 6. Conclusion

Nous disposons d'un modèle de chimie multiphase qui a été validé par comparaison avec d'autres simulations numériques. Pour la partie gazeuse du modèle, nous avons utilisé le protocole d'intercomparaison d'EUROTRAC, qui a l'avantage de reposer sur des modèles de chimie troposphérique bien référencés dans la littérature. Pour la partie numérique de la mise en place de la phase aqueuse dans le code original de Madronich et Calvert (1990), nous l'avons validé en comparant nos résultats avec ceux obtenus par Jacob (1986). L'utilisation de ce travail a présenté un double avantage. D'abord, nous sommes partis du mécanisme réactionnel en phase aqueuse de Jacob (1986) pour développer la chimie dans les gouttes qui est un mécanisme explicite. De plus ce mécanisme a été élaboré pour un milieu rural ce qui représente la base du développement du modèle multiphase. Nous avons également pu effectuer sur la base des simulations de Jacob (1986) des tests notamment sur la variabilité du contenu en eau liquide du nuage et sur les déviations possibles des espèces à l'équilibre de Henry. Les conclusions principales que nous avons retirées de ces premiers tests sont : les espèces très réactives comme les radicaux OH et HO<sub>2</sub> ne sont pas à l'équilibre de Henry. La prise en compte du transfert de masse semble donc indispensable. La variabilité du contenu en eau liquide influence les résultats et semble préfigurer de l'importance de la prise en compte de la microphysique pour représenter correctement la chimie dans un nuage. Le mécanisme réactionnel de Jacob (1986) a servi de base à la construction d'un nouveau mécanisme qui a été complété et remis à jour à partir de nouvelles données thermodynamiques, cinétiques et réactionnelles. Ce mécanisme sera décrit dans le prochain chapitre.

Nous disposons aussi d'un module de microphysique qui gère séparément l'eau nuageuse et l'eau de pluie et traite les processus de coalescence et de sédimentation de la pluie. Ce module a été testé de façon satisfaisante sur deux cas différents de spectre nuageux typique d'une masse d'air maritime et continental. Dans le cas maritime, le nuage a une durée de vie plus courte et forme de la pluie plus rapidement et avec des gouttes plus nombreuses et plus grosses que dans le cas continental.

Le modèle de chimie troposphérique multiphase et le module de microphysique ont été couplés ensemble afin de pouvoir comprendre l'influence des processus microphysiques sur la chimie troposphérique.





---

## CHAPITRE 3 : MODELISATION DE LA CHIMIE DES NUAGES AU SOMMET DU PUY DE DOME (FRANCE)

Le chapitre précédent a présenté la mise en place du module de chimie multiphase, du modèle microphysique quasi-spectral, ainsi que leur couplage. Dans ce chapitre, nous présentons le développement du mécanisme réactionnel en phase aqueuse du modèle chimique multiphase et les résultats obtenus par application à un nuage échantillonné au sommet du Puy de Dôme durant l'expérience européenne CIME sous la forme de deux articles. Le premier article concerne le modèle dans sa version uniquement chimique et a été publié dans *Atmospheric Environment*. Le second présente le couplage du modèle chimique au module de microphysique quasi-spectral et les résultats obtenus, cet article est soumis à *Atmospheric Environment*.

### 1. Modèle de chimie multiphase : Leriche et al. (*Atm. Env.*, 2000a)

#### 1.1. Résumé de l'article

Cet article présente un modèle de chimie multiphase qui prend en compte de manière explicite les mécanismes chimiques en phase gazeuse et aqueuse. La chimie incluse dans ce modèle a été limitée dans un premier temps à la chimie du méthane, du soufre, du chlore, de l'ammoniaque et des composés organiques volatils en C1 à la fois dans la phase gazeuse et aqueuse. Le mécanisme réactionnel en phase gazeuse peut-être étendu très facilement à une chimie plus complexe car le modèle multiphase a été développé à partir du modèle de photochimie gazeuse de Madronich et Calvert (1990) qui inclut un mécanisme chimique en phase gazeuse explicite et adaptable à n'importe quel milieu environnemental. Les échanges entre la phase gazeuse et la phase aqueuse sont paramétrisés à l'aide de la formulation de la cinétique de transfert de masse de Schwartz (1986).

Le modèle est initialisé avec les données effectuées durant l'expérience CIME par Voisin et al. (2000) pour un événement nuageux en utilisant un contenu en eau liquide variable donnée directement par les mesures. Ces données expérimentales sont utilisées pour évaluer les principales voies réactionnelles en phase aqueuse et pour tenter d'effectuer des comparaisons qualitatives avec des données environnementales réelles. Le régime chimique du nuage échantillonné par Voisin et al. (2000) est caractérisé par un niveau élevé de NO<sub>x</sub>, de formaldéhyde et une faible concentration de peroxyde d'hydrogène. Cette situation est typique d'un milieu propre influencé par une masse d'air pollué à l'échelle synoptique.

La comparaison entre les données et les résultats numériques de l'évolution de la concentration dans les gouttes d'espèce clés avec le contenu en eau liquide montre un bon accord sauf pour l'acide formique dont le modèle surestime la concentration aqueuse. L'analyse de ces évolutions montre que la chimie de cet événement nuageux est essentiellement gouvernée par les concentrations élevées de formaldéhyde et de NO<sub>x</sub> et par le pH acide des gouttes.

Etant donné que le rayon des gouttes est considéré constant car aucune mesure de cette quantité n'est disponible, un test de sensibilité est effectué sur cette variable pour des valeurs allant de 1µm à 100µm. Plus particulièrement, le comportement de la production en phase gazeuse du radical HO<sub>2</sub> est alors examiné pour ces différentes valeurs du rayon des gouttes. Ces résultats montrent une forte sensibilité à ce paramètre qui met en évidence la grande réactivité de la phase aqueuse par rapport à la phase gazeuse et l'effet indirect de la réactivité en phase aqueuse sur le budget des espèces en phase gazeuse.

L'examen des voies réactionnelles principales en phase aqueuse est effectué avec une comparaison en parallèle avec les résultats théoriques obtenus par Herrmann et al. (2000) pour un modèle 0D avec une chimie étendue aux COVs en C2 et aux métaux de transition dans la goutte et avec un scénario microphysique différent (durée du nuage plus longue, contenu en eau liquide constant, rayon de gouttes plus petit). En général, les voies réactionnelles principales et les niveaux de concentrations pour les différents radicaux présents dans la phase aqueuse sont en accord avec les résultats d'Herrmann et al. (2000). L'oxydation des COVs dans la goutte est examinée en détail dans différents stades d'évolution du nuage ; phase de développement et phase de dissipation. Les ordres de grandeur des contributions des différentes voies réactionnelles sont en accord avec les valeurs théoriques obtenus par Herrmann et al. (2000). La répartition des COVs entre la phase aqueuse et gazeuse est différente suivant le stade d'évolution du nuage et préfigure l'importance de la prise en compte des processus microphysiques.

Finalement, l'examen des voies réactionnelles majoritaires de la conversion du S(IV) en S(VI) montre l'importance du rôle de l'acide pernitrique dans l'acidification du nuage d'autant plus visible pour un régime faible en peroxyde d'hydrogène et pour de fortes teneurs en NO<sub>x</sub>.

Tous ces résultats montrent la capacité d'un tel modèle à expliciter les voies réactionnelles majoritaires de la chimie en phase aqueuse qui ne peuvent pas être directement mises en évidence par les mesures de terrain actuelles.

#### 1.2. Article de Leriche et al. (Atm. Env., 2000a)



















































## **2. Couplage entre le modèle de chimie multiphase et un modèle de microphysique quasi-spectral : Leriche et al. (2000b)**

### 2.1. Résumé de l'article

Le modèle de chimie multiphase présentée dans Leriche et al. (2000a) est couplé avec un modèle de microphysique quasi-spectral fondé sur la paramétrisation de Berry et Reinhardt (1974a, b). Ce schéma microphysique permet de considérer deux catégories d'eau liquide : l'eau nuageuse et l'eau de pluie et de représenter la conversion de l'eau nuageuse en eau de pluie par les processus de collision et de coalescence : l'autoconversion qui initie la formation de la pluie, l'accrétion et l'autocollection. Les évolutions temporelles des concentrations dans l'eau nuageuse et dans l'eau de pluie sont calculées explicitement en tenant compte des échanges entre la phase gaz, l'eau nuageuse et l'eau de pluie par la cinétique du transfert de masse et des productions et destructions dues à la cinétique chimique dans l'eau nuageuse et dans l'eau de pluie. De plus, les transferts des espèces chimiques entre l'eau nuageuse, l'eau de pluie et le gaz dus aux conversions microphysiques sont aussi considérés en calculant des taux de transfert microphysiques pour chaque espèce présente dans la phase aqueuse. Ce modèle est initialisé avec les données utilisées dans Leriche et coll. (2000a) qui représentent l'arrivée d'une masse d'air pollué sur le Puy de Dôme. Pour l'instant, le modèle couplé évolue en fonction du temps et l'évolution du nuage au dessus du Puy de Dôme est représentée par une évolution temporelle de la température de type parabolique, simulant le passage d'un nuage orographique forcé par le relief. Les simulations sont effectuées pour deux types de nuages marins plus ou moins précipitants.

Les évolutions microphysiques des deux nuages simulés vont nous permettre d'étudier plusieurs cas de figures : présence uniquement d'eau nuageuse, coexistence d'eau nuageuse et d'eau de pluie et présence uniquement d'eau précipitante. Ces différents cas vont nous permettre d'examiner l'effet de la taille des gouttes mais aussi les effets indirects des conversions microphysiques de l'eau nuageuse en eau de pluie sur la chimie multiphase.

Les évolutions du pH dans l'eau nuageuse et dans l'eau de pluie simulés pour les deux cas marins en fonction des contenus en eau nuageuse et de pluie montrent des valeurs de pH plus acides dans l'eau nuageuse que dans l'eau de pluie. Ce comportement reflète la dépendance observée en taille des gouttes de la chimie multiphase. L'évolution calculée du pH est non linéaire avec une augmentation du pH dans l'eau nuageuse pendant la phase d'autoconversion, une stabilisation pendant la phase d'accrétion et une décroissance pendant l'évaporation du nuage. En plus de la différence en taille des gouttes pour les deux cas marins considérés, les différences entre leur valeur de pH dans l'eau nuageuse et l'eau de pluie peuvent être reliées au transfert des acides forts de l'eau nuageuse dans l'eau de pluie par les processus de collection qui sont plus efficaces dans le cas le plus précipitant.

Les résultats de deux simulations de deux cas marins sont comparés à une simulation en ciel clair et à une simulation en présence de nuage « statique » mais sans évolution microphysique (le contenu en eau liquide évolue uniquement en fonction de l'évolution de la température). Cette comparaison montre une destruction des NOx plus importante par rapport au cas en ciel clair quand les processus microphysiques sont considérés et moins importante quand ces processus ne sont pas pris en compte. La conversion microphysique du nuage en pluie favorise donc la destruction des NOx. Cet effet est directement lié à la production d'acide nitrique total (dans le gaz, l'eau nuageuse et la pluie) qui est plus importante quand les conversions microphysiques de nuage en pluie sont activées (coexistence des deux catégories d'eau) par rapport au cas en ciel clair et moins importante quand ces processus ne sont pas activés (cas sans microphysique). Cette augmentation de la production totale d'acide nitrique

est à relier à sa production efficace dans la phase aqueuse par la réaction du S(IV) avec  $\text{HNO}_4$  qui est favorisée dans la pluie quand les processus de collection sont activés. En effet, ces processus entraînent une source importante de S(IV) et de  $\text{HNO}_4$  dans la pluie et parallèlement, un puits inefficace dans l'eau nuageuse ne limitant pas la production d'acide nitrique dans cette catégorie d'eau et l'augmentant dans la pluie. Finalement l'étude de la redistribution des polluants par les processus microphysiques de collision/coalescence ont mis en avant deux effets principaux du couplage de la chimie multiphase avec un modèle de microphysique quasi-spectral :

- ➔ Un effet direct de solubilité à travers le transfert de masses et la dépendance en taille des gouttes des espèces chimiques,
- ➔ Un effet indirect de lessivage à travers les conversions microphysiques et la redistribution des espèces solubles réactives entre l'air interstitiel, les gouttes de nuage et de pluie.

## 2.2. Article Leriche et al. (2000b)

# Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry :

## A case study of a polluted air mass

### at the top of the Puy de Dôme mountain (France)

Maud Leriche<sup>1</sup>, Nadine Chaumerliac<sup>1</sup>, Anne Monod<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), Université Blaise Pascal, 24 av. des Landais, 63177 Aubière, CEDEX, France;

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie et Environnement (LCE), Université de Provence, 3 place Victor Hugo, 13003 Marseille, France,

#### Abstract

An explicit multiphase chemistry model (Leriche et al., 2000) has been coupled with quasi-spectral microphysics, based upon Berry and Reinhardt's parameterizations (1974a, 1974b). This coupled model has been initialized with polluted conditions as observed at the Puy de Dôme mountain in the center of France and for two types of clouds composed with either small or large droplets.

The presence of clouds results in two effects on multiphase chemistry: a direct effect through mass transfer, solubility and reactivity, and an indirect effect through microphysical transfer from cloud water into rainwater and redistribution of reactive soluble species among interstitial air, cloud droplets and raindrops.

Results demonstrate that microphysical processes are necessary to sketch out the complex, non-linear multiphase chemistry in a real cloud. In addition to the direct exchange through mass transfer, incorporation of reactive oxidants such as HO<sub>x</sub> in droplets can arise and consequently make those species no longer available for reacting in the gas phase. Moreover, microphysical coalescence conversions favor NO<sub>x</sub> destruction and enhance the total nitric acid production.

Finally, for the different cloud types, the fate of those intermediate and reactive species is investigated, looking at their budget in clear sky situation versus cloudy and/or rainy situations.

*Keywords:* Cloud multiphase chemistry; Numerical modeling; Microphysics.

---

<sup>1</sup> Corresponding author. Tel.: +33-4-73-40-73-67; fax: +33-4-73-40-51-36.

*E-mail address:* leriche@opgc.univ-bpclermont.fr

## 1. Introduction

Clouds can represent important environments for multiphase chemistry (Jacob, 2000). Moreover size-segregated measurements show variability in solute concentrations between different cloud droplet size fractions (Noone et al., 1988; Schell et al., 1997). A number of cloud box chemistry models have been developed that use detailed gas-phase and aqueous-phase chemical mechanisms to describe the effects of clouds on atmospheric chemistry (Lelieveld and Crutzen, 1991; Herrmann et al., 2000; Leriche et al., 2000). In these models, changes in concentrations of species in the gas and in the aqueous phases are computed simultaneously by solving a system of coupled differential equations describing chemical production and loss and accounting for mass transfer limitations. Most of the time, neither the behavior of trace species in multiphase chemistry is calibrated versus gas phase in terms of budgets nor the natural variability of clouds in droplet spectra is reproduced.

In this context, either complex multiphase chemical models without microphysics (Herrmann et al., 2000; Leriche et al., 2000) or sophisticated cloud models with simple chemistry (Bott, 1999; Müller and Mauersberger, 1994; Flossmann et al., 1987) have been developed. There is no study dealing with a complete coupling of detailed microphysics with exhaustive multiphase chemical mechanism. The aim of this paper is to investigate the effect of the microphysical redistribution of trace species on aqueous phase and gas phase chemistry.

In a previous study (Leriche et al., 2000), chemical multiphase processes occurring during one cloudy event with a fully explicit multiphase tropospheric box model have been investigated. Due to the limitation of such a box model, the comparison between the data and the model results was not complete. However, the results demonstrated that microphysical processes are necessary to sketch the chemistry in a real cloud. Collection processes, evaporation, more particularly, should be accounted for in order to properly represent gas scavenging and direct phase transfer from trace gases in the air, the cloud and the rain. Moreover, in addition to this direct transport, incorporation of reactive oxidants such as  $\text{HO}_x$ ,  $\text{RO}_2$  can arise and consequently those species are no longer available for reacting in the gas phase.

In this paper, we present a new development of the model from Leriche et al. (2000) with the incorporation of the coupling between this fully explicit multiphase chemistry model and a quasi-spectral microphysics model based upon Berry and Reinhardt's parameterization (1974a, 1974b). This new coupled model is applied to the chemical conditions already described in Leriche et al. (2000) using two types of maritime air masses more or less precipitating. As a first step, in this coupling, only collection and evaporation processes are considered. Due to restriction of 0D modelling, no sedimentation can be implemented. The microphysical scheme considers two categories of aerosol particles (cloud drops and raindrops) and aerosols are not taken into account. The present study aim at evaluating the role of microphysical processes in redistributing reactive species among the different phases (gas versus cloud and/or rain) for various cloud types and to quantify the change in gas budgets when considering multiphase chemistry together with microphysical processes.

After describing respectively the multiphase chemistry model, the microphysical model and their coupling in the three first sections, the behavior of the multiphase chemistry is investigated for two contrasted cloud situations (more or less rain producing clouds, e.g. maritime1 versus maritime2). The acidity evolution is studied in detail as a function of the various cloud features and also as a function of the cloud stage (growing through coalescence, producing rain,...). Finally, for the different cloud types, the fate of some intermediate and reactive species is investigated, looking at their budget in clear sky situation versus cloudy and/or rainy situations.

## 2. Description of the model

### 2.1. Description of the multiphase chemistry

The multiphase chemical box model has been developed in Leriche et al. (2000) where detailed description can be found. Only the main features of this model are recalled here. The model uses time series of temperature, density, concentration of water vapor, NO<sub>x</sub> and ozone, liquid water content, radius of droplets and photolysis coefficients. The gas phase mechanism is the same than in the code of Madronich and Calvert (1990) and has been adapted to a rural environment, which includes 101 reactions and 48 gaseous species describing the chemistry of methane, sulfur, NO<sub>y</sub> and ammonia.

This chemical mechanism is explicit and can be adapted for any environment in the troposphere. The initial model has been extended to include the exchange of chemical species between gas and aqueous phases of the cloud (Audiffren et al., 1998), which is parameterized by the mass transfer kinetic formulation developed by Schwartz (1986). The possibility of estimating unknown Henry's law constants for VOCs (volatile organic compounds) according to the parameterization developed by Suzuki et al. (1992) and adapted by Aumont et al. (2000) is also included.

The chemical mechanism in the aqueous phase is fully explicit with detailed chemistry of HO<sub>x</sub>, of chlorine, of carbonate, of N-species, of organic species with one carbon atom and of S-species and is described in Leriche et al. (2000). 156 aqueous-phase reactions and 42 aqueous phase species are used in this mechanism based upon the work of Jacob (1986). It then has been updated with the latest kinetics and thermodynamic laboratory data available and with the work of Herrmann et al. (1999a ; 2000).

The mathematical formulation of the set of differential equations is written as:

$$\frac{dC_g^i}{dt} = P_g^i - D_g^i C_g^i + \frac{k_t C_w^i}{H^* RT} - L k_t C_g^i \quad (1)$$

$$\frac{dC_w^i}{dt} = P_w^i - D_w^i C_w^i + L k_t C_g^i - \frac{k_t C_w^i}{H^* RT} \quad (2)$$

where  $C_g^i$  and  $C_w^i$  are respectively the gaseous and aqueous concentrations of the species  $i$  in molec cm<sup>-3</sup> ;

$P_g^i$  and  $P_w^i$ , and  $D_g^i$  and  $D_w^i$  are respectively the gaseous and aqueous production terms of the species  $i$  in molec cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> ; and the gaseous and aqueous destruction terms of the species  $i$  in s<sup>-1</sup>,  $k_t$  describes the mass transfer between gas and aqueous-phases of the species  $i$ ,  $L$  is the liquid water content in vol/vol,  $H^*$  is the Henry's law effective constant of the species  $i$  in M atm<sup>-1</sup> and  $R = 0,08206$  atm M<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. The transfer rate constant  $k_t$  is the inverse of characteristic times for gaseous diffusion and for interfacial mass transport (Schwartz, 1986):

$$k_t = \left( \frac{a^2}{3D_g} + \frac{4a}{3v\alpha} \right)^{-1} \quad (3)$$

where  $a$  is the droplet radius in cm,  $D_g$  is the gaseous diffusion coefficient taken equal to 0,1 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for all species,  $\bar{v} = \sqrt{8RT / \pi M^i}$  is the mean quadratic speed of the species  $i$  in cm s<sup>-1</sup> ( $M^i$  is the molar mass of the

species  $i$  and  $\tilde{R} = 8,3145 \cdot 10^7 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) and  $\alpha$  is the accommodation coefficient of the species  $i$  listed in Table 1. Equations (1) and (2) are solved using a Gear solver.

Table 1: Values of mass accommodation coefficients and Henry's law constants

Species	$\alpha$	$H_{298} (\text{M atm}^{-1})$	$\Delta H/R (\text{K})$
O <sub>3</sub>	0,05 <sup>a</sup>	$1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	-2300 <sup>m</sup>
O <sub>2</sub>	0,05 (estimated)	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	-1500 <sup>m</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,11 <sup>b</sup>	$8,33 \cdot 10^4 \text{ n}$	-7400 <sup>n</sup>
HO <sub>2</sub>	0,2 <sup>c</sup>	$4 \cdot 10^3 \text{ c}$	-5900 <sup>c</sup>
OH	0,05 (estimated)	$30 \text{ c}$	-4500 <sup>c</sup>
NO	0,0001 <sup>d</sup>	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	-1400 <sup>m</sup>
NO <sub>2</sub>	0,0015 <sup>e</sup>	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	-2500 <sup>m</sup>
NO <sub>3</sub>	0,0025 <sup>f</sup>	$2 \text{ m}$	-2000 <sup>m</sup>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0037 <sup>g</sup>	$2,1 \text{ m}$	-3400 <sup>m</sup>
HNO <sub>2</sub>	0,05 <sup>h</sup>	$50 \text{ m}$	-4900 <sup>m</sup>
HNO <sub>3</sub>	0,054 <sup>b</sup>	$2,1 \cdot 10^5 \text{ m}$	-8700 <sup>m</sup>
HNO <sub>4</sub>	0,05 (estimated)	$1,2 \cdot 10^4 \text{ m}$	-6900 <sup>m</sup>
NH <sub>3</sub>	0,04 <sup>i</sup>	$61 \text{ m}$	-4200 <sup>m</sup>
HCl	0,064 <sup>b</sup>	$1,1 \text{ m}$	-2000 <sup>m</sup>
SO <sub>2</sub>	0,11 <sup>j</sup>	$1,4 \text{ m}$	-2900 <sup>m</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07 <sup>b</sup>	$2,1 \cdot 10^5 = H_{\text{HNO}_3}$	$-8700 = \Delta H_{\text{HNO}_3}$
CO <sub>2</sub>	0,0002 <sup>k</sup>	$3,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$	-2200 <sup>m</sup>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,05 (estimated)	$15 \text{ r}$	-3700 <sup>r</sup>
OHCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,05 (estimated)	$8,05 \cdot 10^4 \text{ r}$	-8200 <sup>r</sup>
CH <sub>2</sub> O	0,02 <sup>l</sup>	$3 \cdot 10^3 \text{ o}$	-7200 <sup>o</sup>
HCOOH	0,012 <sup>b</sup>	$8,9 \cdot 10^3 \text{ p}$	-6100 <sup>p</sup>
CH <sub>3</sub> OOH	0,0038 <sup>b</sup>	$3,11 \cdot 10^2 \text{ n}$	-5200 <sup>n</sup>
OHCH <sub>2</sub> OOH	0,05 (estimated)	$1,7 \cdot 10^6 \text{ n}$	-9700 <sup>n</sup>
CH <sub>3</sub> OH	0,015 <sup>b</sup>	$2,2 \cdot 10^2 \text{ q}$	-5200 <sup>q</sup>
CH <sub>2</sub> (OH)(OH)	0,05 (estimated)	$1,21 \cdot 10^7 \text{ s}$	
CH <sub>3</sub> (ONO <sub>2</sub> )	0,05 (estimated)	$2 \text{ m}$	-4700 <sup>m</sup>

<sup>a</sup> Magi et al., 96. <sup>b</sup> Davidovits et al., 95. <sup>c</sup> Hanson et al., 92. <sup>d</sup> Saastad et al., 93. <sup>e</sup> Ponche et al., 93. <sup>f</sup> Mihelcic et al., 93. <sup>g</sup> George et al., 94. <sup>h</sup> Bongartz et al., 94. <sup>i</sup> Bongartz et al., 95. <sup>j</sup> Worsnop et al., 89. <sup>k</sup> Schurath et al., 96. <sup>l</sup> Jayne et al., 91. <sup>m</sup> Sander, 99. <sup>n</sup> O'Sullivan et al., 96. <sup>o</sup> Betterton and Hoffmann, 88. <sup>p</sup> Johnson et al., 96. <sup>q</sup> Snider and Dawson, 85. <sup>r</sup> estimated from the empirical relation:  $H_{\text{RO}_2} = (H_{\text{ROOH}} \cdot H_{\text{HO}_2})/H_{\text{H}_2\text{O}_2}$ . <sup>s</sup> estimated from Suzuki et al., 94.

The pH of the droplets is calculated at each time step by solving a simplified ionic balance equation written as:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + \sum v_i [\text{ions}] \quad (4)$$

where  $\sum [\text{ions}]$  is the sum of ions produced in the droplets (as for instance sulfate ions) and  $v_i$  is the number of charges carried by the considered ion. Each ionic concentration is expressed as a function of the total concentration of the gaseous species scavenged by droplets. The pH is calculated after solving a polynomial of degree 8. This resolution is made by a variant of Laguerre's method (Wilkinson, 1965; Smith, 1967). This method is computing time efficient.

Initial chemical conditions are the same than in Leriche et al. (2000) and are recalled in Table 2. They are taken from field measurements performed during the CIME experiment (Voisin et al., 2000) on December 13<sup>th</sup>, 1997, where there was no ice and the meteorological situation was greatly stable with the presence of strato-cumulus composed of supercooled droplets without rain. The origin of the air mass this day was north-north-east, a polluted origin. The simulation starts at 12 p.m. and ends at 12.33 p.m. local time. During this time, the

actinic flux does not vary very much and the photolysis coefficients are taken constant and equal to the values at noon. The photolysis coefficients in aqueous phase are calculated from the data of Graedel and Weschler (1981) and Zellner et al. (1990).

Table 2: Initial chemical conditions of the simulation.

Species	Gaseous concentration (ppbv <sup>s</sup> )	Aqueous concentration (M)
N <sub>2</sub>	7,8.10 <sup>8</sup>	0
O <sub>2</sub>	2,1.10 <sup>8</sup>	0
O <sub>3</sub>	37	0
NO	0.9	0
NO <sub>2</sub>	6.2	0
CH <sub>4</sub>	1600	0
CO	100	0
HNO <sub>3</sub>	0.15	5,45.10 <sup>-4</sup>
HNO <sub>2</sub>	0.054	2,59.10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.07	0
HCHO	6	0
CH <sub>3</sub> OH	2.25	0
SO <sub>2</sub>	0.45	6,03.10 <sup>-7</sup> *
HCOOH	0.28	4,89.10 <sup>-6</sup>
NH <sub>3</sub>	0.13	2,28.10 <sup>-4</sup>
HCl	0.07	1,40.10 <sup>-4</sup>
S(VI)	0	1,27.10 <sup>-4</sup>

<sup>s</sup>: 1ppbv = 2.31 10<sup>10</sup> molec cm<sup>-3</sup> of air at T = 270°K and P = 850 hPa

\*: corresponding to total S(IV) = [SO<sub>2</sub>]+[HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]+[SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]+[HMSA]

All values in Table 2 are taken from multiphase measurements performed by Voisin et al. (2000) or from continuous measurements at the Puy de Dôme station except for some gas concentrations. The values for CH<sub>4</sub> and CO are taken from Sillman (1990). For methanol and for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, values are taken from measurements of Leibrock and Slemr (1997) and of Noone et al. (1991) respectively. Initial HCHO is taken from the CIME campaign (P. Laj, personal communication, 1999) on 15<sup>th</sup> of February 1997 in a polluted air mass with northern origin and in the presence of strato-cumulus without ice.

## 2.2. Description of the microphysical model

In order to better take into account the natural variability of the cloud as compared with the study of Leriche et al. (2000), we have chosen to parameterize the cloud evolution following Berry and Reinhardt (1974a, 1974b). In previous studies (Richard and Chaumerliac, 1989, Huret et al., 1994), it has been demonstrated that this parameterization is a good compromise between a simple bulk representation of the cloud like Kessler (1969) and a fully spectral detailed scheme as used in Berry (1967) or in Clark et al. (1983). The performance of the three types of schemes has been examined in Huret et al. (1994) and in conclusion the Berry's and Reinhardt scheme was evaluated quite accurate to reproduce gas scavenging and wet deposition processes.



The Berry and Reinhardt scheme is summarized in this section. A more complete description and comparison of Berry and Reinhardt's formulations with the Kessler's ones can be found in Richard and Chaumerliac (1989). In particular, the complete mathematical formulation of the microphysical rates are given for autoconversion of cloud into rain, for accretion of cloud droplets on larger drops for self-collection of raindrops between themselves and for rain evaporation. Sedimentation cannot be taken into account in the present study dealing with a box model without considering a vertical structure for the cloud.

Condensation is treated in the same way than in Kessler's scheme and the cloud water mixing ratio is diagnosed from the variable  $q$  which is the sum of the water vapor mixing ratio and the cloud water mixing ratio  $q_{cw}$ . When supersaturation occurs,  $q_v$  is equal to the saturation vapor mixing ratio  $q_{vs}$  and the excess of vapor is condensed into the cloud water. Microphysical processes depend on the type of air mass considered and the clouds are represented by a lognormal spectrum having a mean diameter  $D_{cw}$  and a standard deviation  $\sigma_c$ . In the Berry and Reinhardt's parameterization, rainwater is predicted with both its mixing ratio and its raindrop total number concentration. The microphysical processes taken into account are the autoconversion, the accretion, the self-collection and the evaporation which lead to the following set of equations:

$$\frac{dq}{dt} = -\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{AU} - \left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{AC} + \left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{EV} \quad (5)$$

$$\frac{dq_{rw}}{dt} = \left(\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{AU} + \left(\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{AC} - \left(\frac{\partial q_{rw}}{\partial t}\right)_{EV} \quad (6)$$

$$\frac{dN_{rw}}{dt} = \left(\frac{\partial N_{rw}}{\partial t}\right)_{AU} - \left(\frac{\partial N_{rw}}{\partial t}\right)_{EV} - \left(\frac{\partial N_{rw}}{\partial t}\right)_{SC} \quad (7)$$

where indexes AU, AC, EV, SC correspond successively to the autoconversion, the accretion, the rain evaporation, and the self-collection, only modifying the total raindrop number concentration.

Using again the log-normal distribution for drop spectrum, the number of drops in the diameter interval  $D$  to  $D+dD$  is expressed as:

$$dN(D) = \frac{N_w}{\sqrt{2\pi\sigma^2 D}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)\right] dD \quad (8)$$

where  $D_0$  is the median size diameter and  $\sigma$  the standard geometric deviation which is a measure of the breadth of the spectrum. The water content is then given by :

$$q_w = \frac{\pi\rho_w}{6\rho_a} \int_0^\infty D^3 N(D) dD = \frac{N\pi\rho_w}{6\rho_a} D_0^3 \exp\left(\frac{9}{2}\sigma^2\right) \quad (9)$$

where  $\rho_a$  and  $\rho_w$  are respectively the air and the water densities.

For cloud water, the median size diameter and the standard geometric deviation are constant, chosen equal to various values depending on the type of air mass that is represented (Berry and Reinhardt, 1973):

For a first maritime case (maritime1):  $D_{0c} = 27,5 \mu m$ ;  $\sigma_c = 0,15$

For a second maritime case (maritime2):  $D_{0c} = 35,63 \mu m$ ;  $\sigma_c = 0,28$ .

For the rainwater, only  $\sigma_r$  is constant, equal to 0,547 while the median size diameter is calculated from equation (9) at each time step. So, for rainwater the drop spectrum is evolving as a function of time.

### 2.3. Coupling the chemical module with microphysics

After the description of the multiphase chemical model recalled in the first section, the set of equations (1) and (2) is extended in order to consider the two liquid phases of the cloud (cloud water and rainwater) as follows:

$$\left. \frac{dC_g}{dt} \right|_{\text{chem}} = P_g - D_g C_g - q_{\text{cw}} k_{\text{tcw}} C_g + \frac{k_{\text{tcw}}}{H_{\text{eff}} RT} C_{\text{cw}} - q_{\text{rw}} k_{\text{trw}} C_g + \frac{k_{\text{trw}}}{H_{\text{eff}} RT} C_{\text{rw}} \quad (10)$$

$$\left. \frac{dC_{\text{cw}}}{dt} \right|_{\text{chem}} = P_{\text{cw}} - D_{\text{cw}} C_{\text{cw}} + q_{\text{cw}} k_{\text{tcw}} C_g - \frac{k_{\text{tcw}}}{H_{\text{eff}} RT} C_{\text{cw}} \quad (11)$$

$$\left. \frac{dC_{\text{rw}}}{dt} \right|_{\text{chem}} = P_{\text{rw}} - D_{\text{rw}} C_{\text{rw}} + q_{\text{rw}} k_{\text{trw}} C_g - \frac{k_{\text{trw}}}{H_{\text{eff}} RT} C_{\text{rw}} \quad (12)$$

where indexes cw and rw respectively refer to cloud water and rainwater. The subscript “chem” is used in equations (10) to (12) to indicate the rate of variation in gaseous phase and in aqueous phase due to chemical and mass transfer processes derived from the chemical module.

Then, those rates of change in gas phase, in cloud phase and in rain phase concentrations are modified every 10s (which is the microphysical model time step) to account for microphysical conversions using the following equations:

$$\frac{dC_g}{dt} = \left. \frac{dC_g}{dt} \right|_{\text{chem}} + \left. \frac{dC_g}{dt} \right|_{\text{EV}} \quad (13)$$

$$\frac{dC_{\text{cw}}}{dt} = \left. \frac{dC_{\text{cw}}}{dt} \right|_{\text{chem}} - \left. \frac{dC_{\text{cw}}}{dt} \right|_{\text{AU}} - \left. \frac{dC_{\text{cw}}}{dt} \right|_{\text{AC}} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{\text{rw}}}{dt} = \left. \frac{dC_{\text{rw}}}{dt} \right|_{\text{chem}} + \left. \frac{dC_{\text{cw}}}{dt} \right|_{\text{AU}} + \left. \frac{dC_{\text{cw}}}{dt} \right|_{\text{AC}} - \left. \frac{dC_{\text{rw}}}{dt} \right|_{\text{EV}} \quad (15)$$

Subscripts “AU”, “AC”, “EV” follow the previous description of microphysical rates and respectively denote autoconversion, accretion and evaporation of raindrops. Evaporation can lead to either a transfer back to the gas phase from rain phase concentrations if raindrops evaporate completely or to an increase in rain phase concentrations in case of partial evaporation.

All the rates of change for the various gas phase and aqueous phase concentrations due to microphysical conversions are calculated using proportionality relationship in the form:

$$\left. \frac{dC_w}{dt} \right|_{\text{mic}} = \frac{C_w}{q_w} \left. \frac{dq_w}{dt} \right|_{\text{mic}} \quad (16)$$

The subscript “mic” can represent any of the microphysical process described above and the subscript “w” stands either for the cloud water or the rainwater depending on the microphysical process that is considered.

Due to the quasi-spectral nature of the Berry and Reinhardt parameterization, the microphysical model allows for two liquid categories (cloud and rain), plus for varying mean raindrop diameter. This is an interesting feature to study multiphase chemistry as a function of drop sizes.

### 3. Results and discussions

### 3.1. Microphysical evolutions for a precipitating versus non-precipitating cloud

To test the behavior of the multiphase chemistry in contrasted cloud situations (more or less rain producing clouds, maritime1 versus maritime2) some microphysical evolution has to be initiated and therefore, we have prescribed a time change for the temperature as shown in Figure 1 to simulate the variation of two types of orographic clouds at the top of the Puy de Dôme, where the CIME experiment was held.

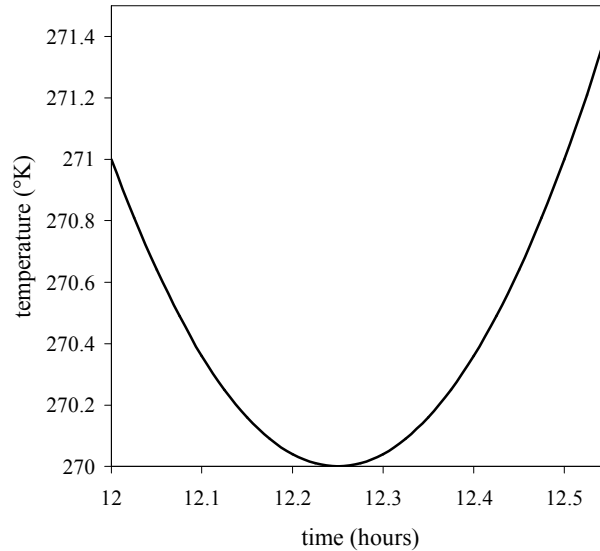


Figure 1. Time evolution of temperature along the mountain slope.

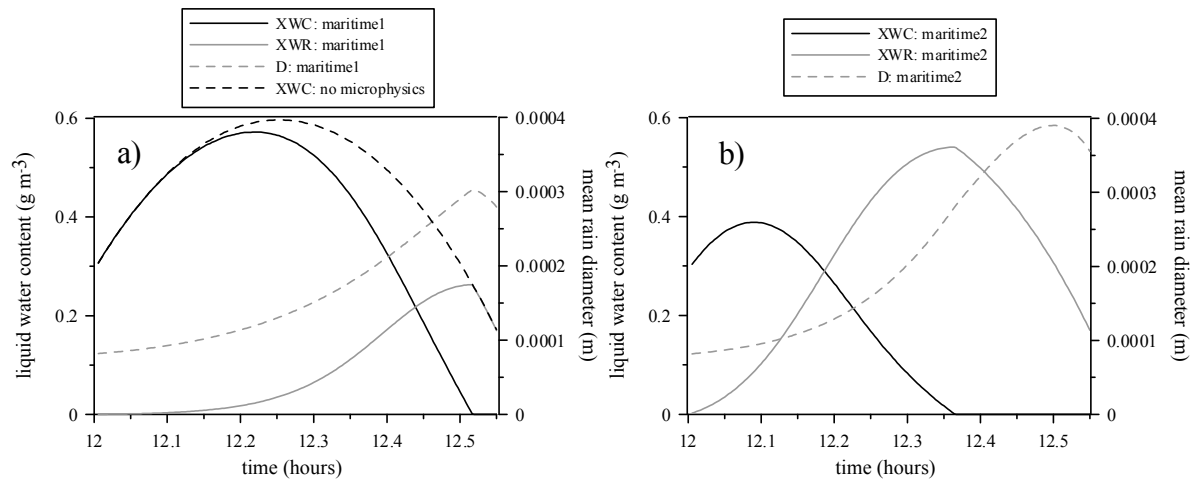


Figure 2. Time evolution of the liquid water content for cloud water, for rainwater and of the mean rain diameter: a) for maritime1 and b) for maritime2. Time evolution of the cloud water content for the case without microphysics has been added on Figure 2a.

At the beginning of the simulation, the cloud water content is  $0.3\text{gm}^{-3}$ . Then, the liquid water evolves as a function of time and temperature through microphysical conversions, providing a different partitioning between cloud water and rainwater in the maritime1 versus maritime2 cases. Figure 2a and 2b show the various time evolutions of the water contents and of the raindrop mean diameters which are also evolving differently for the maritime1 and maritime2 clouds. The maritime2 cloud with larger raindrops precipitates more efficiently and earlier than the maritime1 one. Both clouds evaporate as the temperature decreases at the end of the simulation. Also, the maritime1 cloud has a longer lifetime than the maritime2 one.

On Figure 2a, the dashed curve represents the evolution of the cloud water without considering its transfer to rain (the autoconversion is turned off in the simulation), only the effect of varying the temperature across the simulation is reflected in the evolution of the cloud water content.

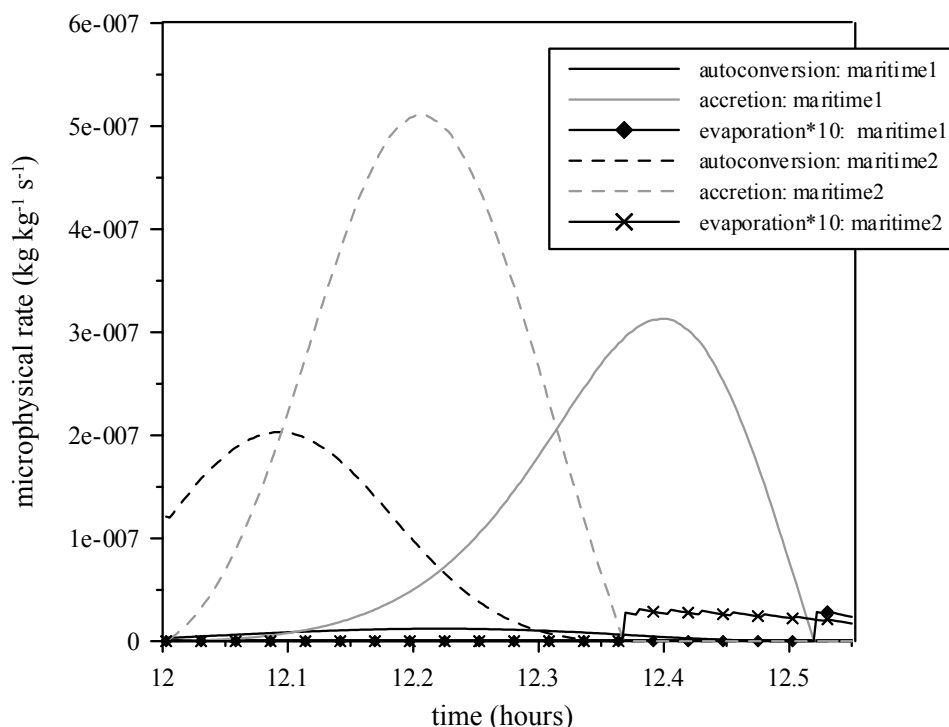


Figure 3. Time evolution of the microphysical rates: autoconversion, accretion and evaporation in maritime1 case and maritime2 one.

To highlight the microphysical evolution of both clouds and to further understand the behavior of the multiphase chemistry among them, microphysical rates are drawn as a function of time in Figure 3. Autoconversion which is the primary process for rain formation is much more efficient in the maritime2 case. As soon as large enough raindrops are created, accretion starts and is dominating the microphysical conversion with a maximum at 12.12 p.m. for the maritime2 case and at 12.24 p.m. for the maritime1 case. These times will be used to look at the influence of microphysical transfer on multiphase chemistry. This happens earlier in the maritime2 case while evaporation of rain in the maritime1 case arises later at the end of the simulation. It can already be anticipated that these different timings and evolutions will influence multiphase chemistry and gas scavenging.

Also, it can be noticed that at 12.12 p.m., cloud water and rainwater are coexisting in the maritime2 case, the maritime1 cloud is only in the form of cloud water while at 12.24 p.m. the maritime2 cloud is only in the form of rainwater and the maritime1 cloud is made of cloud water and rainwater. These features will allow us to consider various stages of evolutions for liquid water (either in cloud form or rain form or both) and to discuss the effect of varying drop sizes upon multiphase chemistry.

### 3.2. Acidity evolution as a function of cloud features

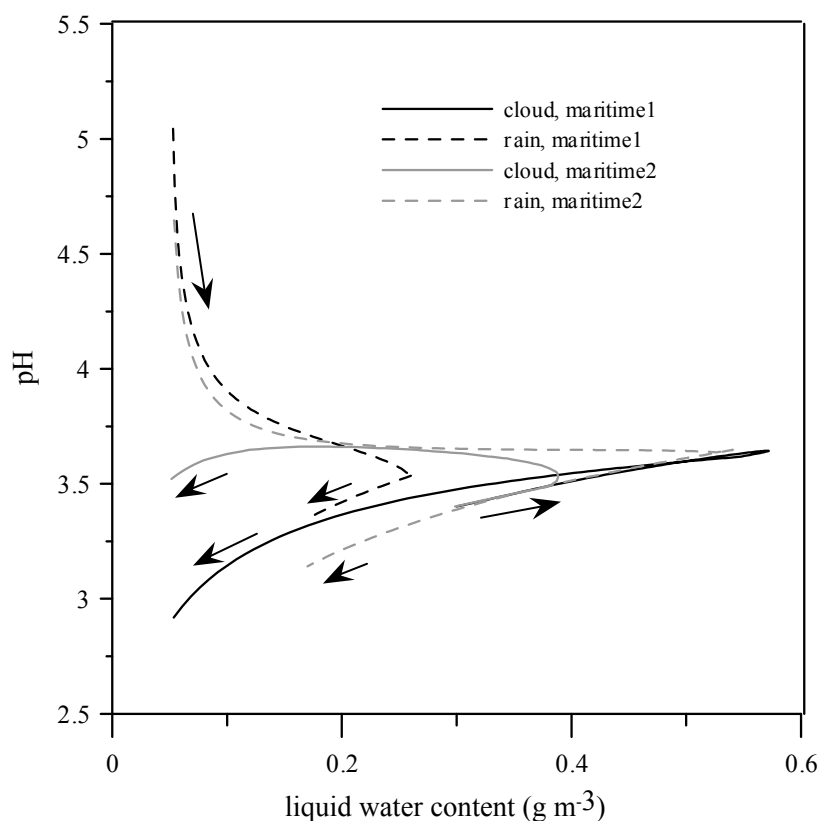


Figure 4. Evolution of cloud water pH and rainwater pH as a function of liquid water content of cloud and rain respectively, the arrows follow the time evolution.

In Leriche et al. (2000), the sensitivity of the aqueous phase concentrations and of the pH was discussed as a function of liquid water content. For low values of the liquid water content, it was concluded that underestimation of the pH was related to limitations in the model which was not accounting for microphysical processes. In Figure 4, cloud water pH and rainwater pH are drawn as a function of the liquid water content, which does not only vary as a function of time but also is submitted to changes due to microphysical conversions such as collection and evaporation processes. The rainwater pH is found to be less acidic than the cloud water pH, thereby reflecting the drop size dependency of acidity. Also the evolution of the pHs is highly non linear with an increase of the cloud water pH during the autoconversion phase of the cloud, a stabilization during the accretion phase and a decrease as the cloud is evaporating as described in Figure 3. Comparing now the maritime1 versus the maritime2 cloud, during the accretion phase, acidity is much lower in the maritime2 cloud, which is composed of larger droplets than in the maritime1 cloud. Moreover, when cloud water evaporates, acidity in rainwater is greater in the maritime2 case although maritime2 rain droplets are much larger than maritime1 ones. Another reason for pH differences between the two types of clouds can be related to the transfer of strong acids from cloud water to rainwater through collection processes which are more efficient in the maritime2 case than in the maritime1 one. This point will be discussed in the next section. Following the evolution of the acidity, evolution of acids such as formic acid can be described in the same way. Figure 5 reflects the various phases of cloud evolution, resulting in successively dissolution of formic acid as the cloud water content is increasing, followed by a kind of hysteresis effect as the cloud water content reaches a maximum value and decreases due to conversion into rain. Finally an increase of aqueous phase concentration is observed, associated to the evaporation processes at the end of the simulation. These results agree with those

previously presented by Grégoire et al. (1994), who were using a fully coupled dynamical, microphysical model with simple chemistry.

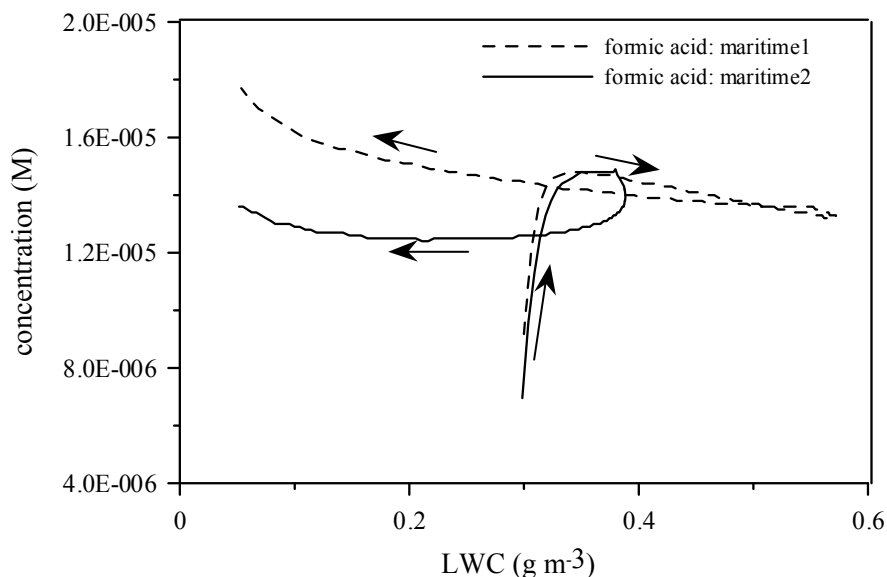


Figure 5. Evolution of formic acid concentration in cloud water as a function of cloud liquid water content, the arrows follow the time evolution.

### 3.3. Fate of intermediate and reactive species ( $\text{NO}_y$ , $\text{HO}_x$ ) for different cloud types

As already mentioned in the introduction, the main motivation for the present study, coupling multiphase chemistry with microphysics is to evaluate not only the direct phase transfer of trace gases from the gas phase into liquid phase but also to understand the incorporation of reactive oxidants as for instance  $\text{HO}_x$  radicals into the aqueous phase. The main question is to know how much of those are taken into the aqueous phase, thereby inhibiting some of their reactions in the gas phase reservoir.

Four cases are considered:

- a clear sky run where no aqueous phase develops (run 1)
- a run coupling chemistry and microphysics for the maritime1 case (run 2)
- a run coupling chemistry and microphysics for the maritime2 case (run 3)
- a multiphase chemical run with neglecting microphysical processes (run 4).

Figure 6 shows the evolution of  $\text{HO}_x$  in gas phase for various sensitivity runs that have been performed to isolate the relative contributions of direct transfer from gas phase to aqueous phase and indirect effect scavenging reactive oxidants that are no longer available for gas phase oxidation.

When considering microphysical conversions, several situations have to be distinguished for the different times of microphysical evolutions. As described in section 6, at 12.12 p.m., the maritime1 case corresponds to a case with cloud and no rain whereas at 12.24 p.m., the maritime2 cloud is only in the form of rainwater. In the other situations, cloud water and rainwater are coexisting. At 12.12 p.m., run 2 is quite similar to run 4 since the only difference between the two cases is the occurrence of some autoconversion in run 2 as shown in Figure 3. Later on, at 12.24 p.m., run 3 where only rain is present, provides different results than run 4. Rain scavenging is less efficient than cloud scavenging because of different drop sizes: one order of magnitude difference is calculated for  $\text{HO}_x$  in liquid phase (either cloud or rain).

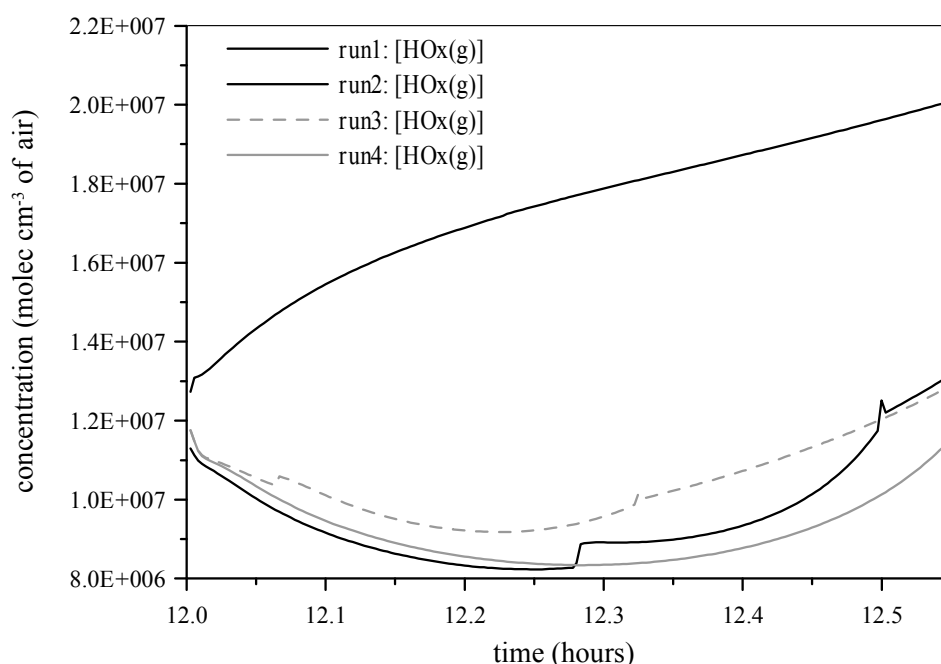


Figure 6. Time evolution of gas phase  $\text{HO}_x$  concentrations for run 1 (clear sky), run 2 (maritime1), run 3 (maritime2) and run 4 (case without microphysical conversions).

In case of the double occurrence of cloud and rain, scavenging of  $\text{HO}_x$  by cloud water is greater in the maritime1 case than in the maritime2 one, due to the initial definition of the median cloud droplets diameters ( $D_{0c} = 27,5 \mu\text{m}$  for the maritime1 case;  $D_{0c} = 35,63 \mu\text{m}$  for the maritime2 case). The same kind of behavior would have been expected looking at the scavenging of  $\text{HO}_x$  by rain in the maritime1 versus the maritime2 cases. In fact, comparing run 2 and run 3, scavenging of  $\text{HO}_x$  by rain is more efficient in the maritime2 case. This result can only be explained by the efficiency of microphysical conversions through coalescence processes in the maritime2 case.

In Figure 6, runs 2,3 and 4 provide a global decrease of  $\text{HO}_x$  while with only considering gas phase (run 1) an increase of  $\text{HO}_x$  would take place. This is due to efficient dissolution of  $\text{HO}_x$  in the liquid phase, thus to the direct effect of transfer from gas phase to aqueous phase. The indirect effect due to scavenging of  $\text{HO}_x$  by liquid phase is more difficult to observe in Figure 6. To look into more details, the partitioning of  $\text{HO}_x$  in gas phase, in cloud phase and in rain phase has been examined and is presented in Figure 7 for runs 2,3 and 4. The total  $\text{HO}_x$  concentration is smaller in the absence of microphysical conversions. Also, it is distributed differently when considering the maritime1 case for which cloud phase is dominating and the maritime2 case for which rain phase is more important.  $\text{HO}_x$  concentrations in rain are much smaller than the ones in cloud because on the one hand  $\text{HO}_x$  is very reactive in both cases and on the other hand drop sizes are different. Comparing the maritime1 case and the maritime2 case to the one that neglects microphysical conversions (collection processes essentially),  $\text{HO}_x$  is more efficiently scavenged in the last case (run 4). This highlights the relative importance of the indirect effect for the redistribution of reactants like  $\text{HO}_x$  by microphysical coalescence processes.

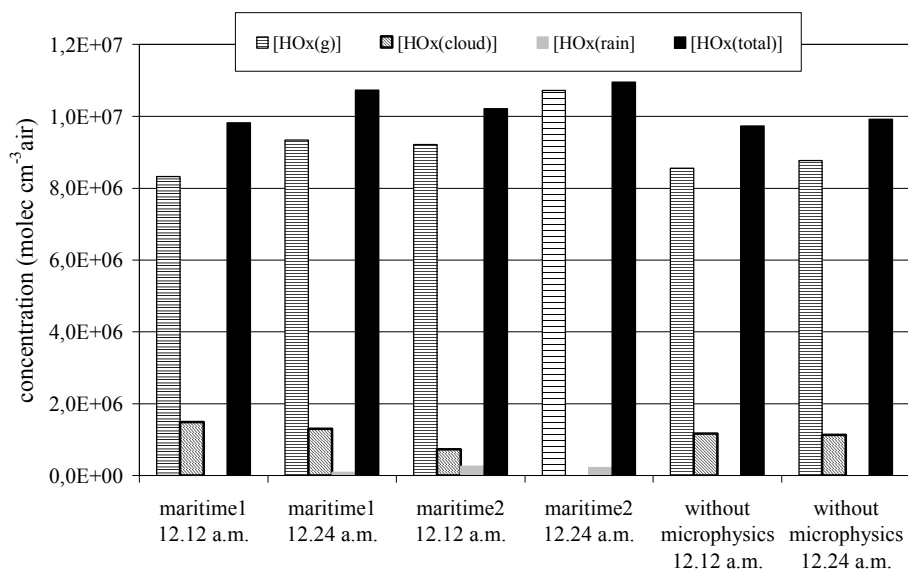


Figure 7. Partitioning of HO<sub>x</sub> in gas phase, in cloud phase and in rain phase for the maritime1 case (run 2), the maritime2 one (run 3) and the case without microphysics (run 4) at 12.12 p.m. and at 12.24 p.m.

This contrasted behavior of reactive radicals in the various conditions (runs 1 to 4) will result in modifying the NO<sub>x</sub> evolution regime and the amount of oxidation products (HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>4</sub> mainly).

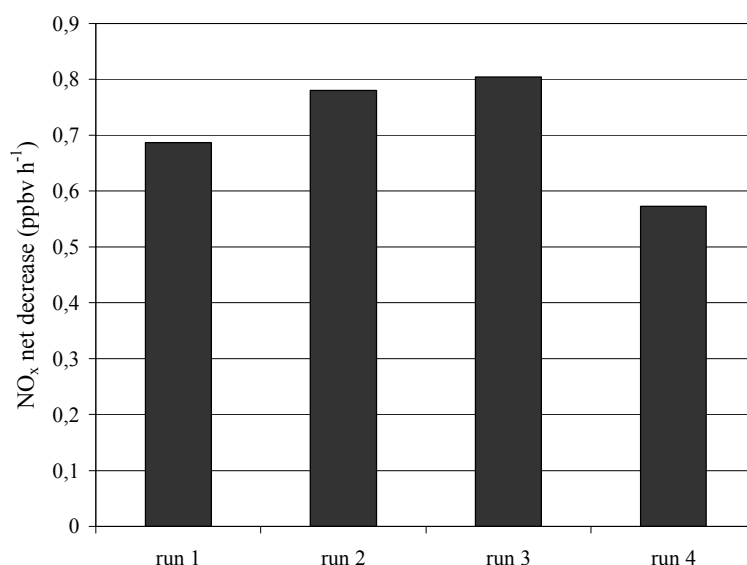


Figure 8. Gas phase NO<sub>x</sub> net decrease in  $\text{ppbv h}^{-1}$  through the run 1 to 4.

In Figure 8, the NO<sub>x</sub> decrease throughout the simulations is calculated in  $\text{ppbv/h}$  for the four runs. Due to HO<sub>x</sub> scavenging by the liquid phase, NO<sub>x</sub> destruction is less important when microphysical processes are inactive (run 4). When microphysical processes are taken into account the decrease is more important. The microphysical conversion of cloud into rain favors NO<sub>x</sub> destruction. This has to be directly related to nitric acid production which is more efficient when collection processes are activated and when rain is appearing.

Figure 9 shows the total HNO<sub>3</sub> production (in gas phase plus in liquid phase) for runs 1 to 4 and for the maritime1 and maritime2 cases at different stages of the cloud evolution (precipitating or non precipitating stage). In a high NO<sub>x</sub> regime (e.g. in our conditions), a decrease of the total HNO<sub>3</sub> production would be expected in presence of clouds due to efficient HO<sub>x</sub> scavenging which slows down nitric acid production in gas phase via



reaction of OH with NO<sub>2</sub>. However, looking at Figure 9, when cloud and rain are both present, one observes an increase in total HNO<sub>3</sub> production up to two orders of magnitude in the maritime2 case with respect to run 1. This unexpected result has probably to be related to two facts:

Aqueous phase production of nitric acid that seems to be responsible for a larger production in run 4 comparing with run 3 when only rain is present.

Indirect effects of microphysical conversions that should be highlighted by the comparison of total HNO<sub>3</sub> production in run 2 and 3 when the two water forms are present with total HNO<sub>3</sub> production in run 4 and 3 when only cloud water is present.

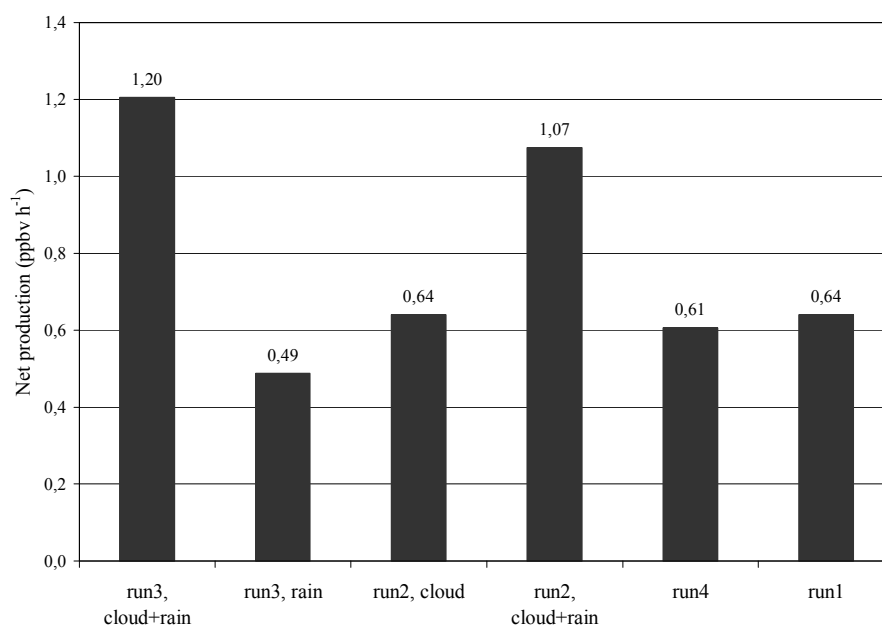


Figure 9. Total nitric acid production for run 1 and run 4 , for run 2 when cloud is only present or when cloud and rain are present and for run 3 when cloud and rain are present or when only rain are present.

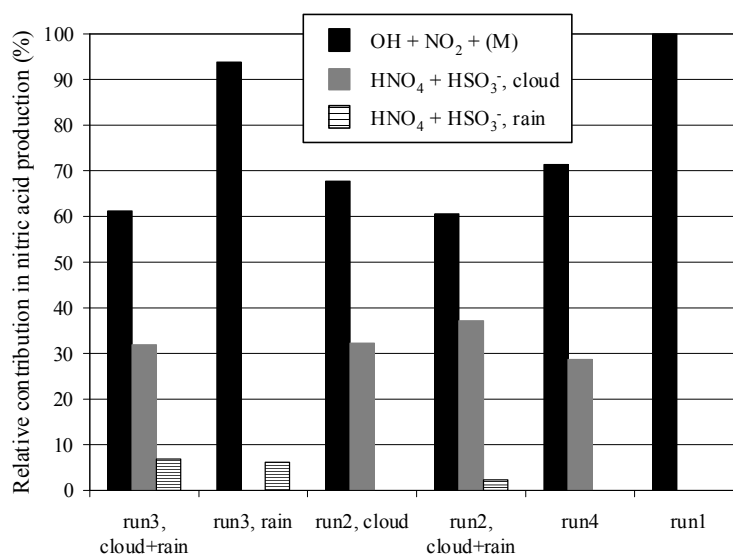


Figure 10. Relative contributions in total nitric acid production through the main chemical reactions in gas phase, in cloud phase and in rain phase for run 1 and run 4 , for run 2 when cloud is only present or when cloud and rain are present and for run 3 when cloud and rain are present or when only rain are present.

Concerning the first point, scavenging of  $\text{HO}_x$  is more efficient in run 4 since cloud droplets are smaller than in run 3. Then, there is less  $\text{HO}_x$  available in run 4 to produce nitric acid in the gas phase. Higher total nitric acid production in run 4 should be attributed to another reason. Figure 10 shows the relative contributions to total nitric acid production through the main chemical reactions in gas phase, in cloud phase and in rain phase for run 1 to run 4. First, aqueous phase production of nitric acid via reaction of S(IV) with  $\text{HNO}_4$  as outlined in Warneck (2000) is effectively responsible for a large production of total nitric acid, both in cloud phase and in rain phase. Secondly, the aqueous phase production in rain is not negligible especially in run 3. However, this figure cannot explain by itself all results of the Figure 9 which should be due to indirect effect of microphysical conversions.

Table 3a. Microphysical rates for selected species for the maritime1 case (at 12.24 p.m.), and for the maritime2 one(at 12.12 p.m.) when the two forms of water are present.

Species	Simulation	Autoconversion $\text{M s}^{-1}$	Accretion $\text{M s}^{-1}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	Maritime2	$1.96 \cdot 10^{-12}$	$1.13 \cdot 10^{-11}$
	Maritime1	$9.21 \cdot 10^{-14}$	$9.26 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cl}^-$	Maritime2	$2.00 \cdot 10^{-8}$	$9.39 \cdot 10^{-8}$
	Maritime1	$8.60 \cdot 10^{-10}$	$8.70 \cdot 10^{-8}$
$\text{NO}_3^-$	Maritime2	$7.93 \cdot 10^{-8}$	$3.96 \cdot 10^{-7}$
	Maritime1	$3.55 \cdot 10^{-9}$	$3.70 \cdot 10^{-7}$
$\text{HNO}_4 + \text{NO}_4^-$	Maritime2	$6.44 \cdot 10^{-11}$	$4.36 \cdot 10^{-10}$
	Maritime1	$3.04 \cdot 10^{-12}$	$4.12 \cdot 10^{-10}$
$\text{SO}_4^{2-}$	Maritime2	$1.69 \cdot 10^{-8}$	$8.07 \cdot 10^{-8}$
	Maritime1	$7.53 \cdot 10^{-10}$	$7.59 \cdot 10^{-8}$
$\text{SO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$	Maritime2	$6.60 \cdot 10^{-11}$	$3.50 \cdot 10^{-10}$
	Maritime1	$1.81 \cdot 10^{-12}$	$9.38 \cdot 10^{-11}$

Table 3b. Relative contributions of the microphysical rates in the total destruction (due to microphysical and chemical processes) of the species in cloud water and in the total production of the specie in rainwater for the maritime1 case (at 12.24 p.m.), and for the maritime2 one(at 12.12 p.m.) when the two forms of water are present.

Species	Simulation	Autoconversion (%)		Accretion (%)	
		Destruction	Production	Destruction	Production
$\text{HO}_2 + \text{O}_2^-$	Maritime2	0.1	0.4	0.6	2.2
	Maritime1	0	0.03	0.3	2.6
$\text{Cl}^-$	Maritime2	16	16	82	83
	Maritime1	1.2	1.3	90	98
$\text{NO}_3^-$	Maritime2	16	16	84	83
	Maritime1	1	1.3	99	98
$\text{HNO}_4 + \text{NO}_4^-$	Maritime2	0.55	3.2	2.9	16.5
	Maritime1	0.03	0.4	2.25	30
$\text{SO}_4^{2-}$	Maritime2	16	15.5	84	80.7
	Maritime1	1.3	1.3	98.7	96
$\text{SO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$	Maritime2	0.65	2	3.4	10.4
	Maritime1	0.02	0.1	1.2	9.6

In order to examine the indirect effect of microphysical redistribution from cloud water to rainwater, Table 3a shows the microphysical rates for the maritime2 and maritime1 cases when the two forms of water are present for  $\text{HNO}_4$  and  $\text{SO}_2$  that are the main precursors of nitric acid in aqueous phase, for the strong acids and for the soluble radical  $\text{HO}_2$ . Table 3b complements Table 3a and shows the relative contributions of the microphysical rates presented in Table 3a on the one hand for the species destruction in cloud water and on the other hand for their production in rainwater. The absolute and relative microphysical rates (Tables 3a and 3b) by autoconversion are more important in the maritime2 case than in the maritime1 one as suggested in Figure 4. The absolute accretion terms are more important in the maritime2 case (Table 3a). However, the relative accretion rate can become more important for the maritime1 case depending of the species considered (Table 3b). To complete this Table, Table 4 shows some orders of magnitude of the partitioning factor  $q$  (already defined in

Leriche et al., 2000, as  $q = \frac{C_w^i}{LH^*RTC_g^i}$ , where  $C_g^i$  and  $C_w^i$  are respectively the gaseous and aqueous

concentrations of the species  $i$  in  $\text{molec.cm}^{-3}$ ,  $L$  is the liquid water content in  $\text{vol/vol}$ ,  $H^*$  is the Henry law effective constant of the species  $i$  in  $\text{M.atm}^{-1}$  and  $R = 0,08206 \text{ atm.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) which indicates if the species is at Henry's law equilibrium ( $q=1$ ), is undersaturated in aqueous phase ( $q<1$ ) or is oversaturated in aqueous phase ( $q>1$ ). If the species is undersaturated in the rain phase, the microphysical conversions do not lead to any degassing from rainwater but to an enrichment in the rain phase. This is the case for all species in Table 4. In connection to the acidification of rain observed in Figure 4, the strong acids are efficiently transferred from cloud water to rainwater through microphysical rates (Table 3b) without any degassing from rain drops (Table 4) and this transfer is more efficient in the maritime2 case (Table 3a) and partly explains the greater acidity of rainwater in the maritime2 case versus the maritime1 case (Figure 4).

Table 4. Partitioning factor  $q$  in cloud water and rainwater for selected species for the maritime1 case (at 12.24 p.m.), and for the maritime2 one (at 12.12 p.m.) when the two forms of water are present. Mean values for cloud water and rainwater in parentheses.

Species	Simulation	q factor (mean q factor)	
		Cloud water	Rainwater
$\text{HO}_2$	Maritime2	0.51 (0.54)	0.15 (0.15)
	Maritime1	0.77 (0.69)	0.09 (0.09)
$\text{HCl}$	Maritime2	0.94 (0.61)	0.95 (1.42)
	Maritime1	1.1 (0.95)	0.4 (0.26)
$\text{HNO}_3$	Maritime2	$5.0 \cdot 10^{-5}$ ( $6.6 \cdot 10^{-5}$ )	$4.4 \cdot 10^{-5}$ ( $2.6 \cdot 10^{-5}$ )
	Maritime1	$2.4 \cdot 10^{-4}$ ( $3.1 \cdot 10^{-4}$ )	$7.0 \cdot 10^{-5}$ ( $4.9 \cdot 10^{-5}$ )
$\text{HNO}_4$	Maritime2	0.26 (0.28)	0.05 (0.03)
	Maritime1	0.54 (0.49)	0.04 (0.03)
$\text{SO}_2$	Maritime2	0.98 (0.98)	0.96 (0.94)
	Maritime1	1 (1)	0.96 (0.96)

After having demonstrated that nitric acid precursors ( $\text{HNO}_4$  and  $\text{SO}_2$ ) are not degassing from the rain phase, we can conclude that microphysical conversions are important sources for those two species in the rainwater as well as moderate sinks in cloud water, leading to a net total nitric acid production in rainwater as observed in Figure 9. Also, due to the inefficiency of the sink of  $\text{HNO}_4$  and  $\text{SO}_2$  in the cloud water (0.1 to 3.2%), the nitric acid production in cloud water through reaction of  $\text{HNO}_4$  plus  $\text{S(IV)}$  is not limited.

## Conclusion

An explicit multiphase chemistry model (Leriche et al., 2000) has been coupled with quasi-spectral microphysics, based upon Berry and Reinhardt's parameterizations (1974a, 1974b). The main advantage of this parameterization is to differentiate cloud droplets from raindrops and to have access to the spectrum of raindrops as well as to reproduce the natural variability of clouds (more or less precipitating types of clouds). It is also a convenient compromise between a fully spectral scheme that is too much computing time consuming and a simple bulk one that will shade the drop size dependency of the multiphase chemistry.

This microphysical parameterization allows for representing the different stages of cloud evolution through the coalescence processes: only cloud water, cloud water and rainwater together or only rain. In the presence of two types of liquid phases (cloud and rain), the microphysical conversions of cloud water into rainwater interact with the aqueous phase chemistry and leads to a sink in cloud water and a source in rainwater.

This coupled model has been applied to two types of maritime clouds (more or less precipitating) for polluted chemical conditions. The air mass is characterized by a high  $\text{NO}_x$  regime, high formaldehyde concentrations and low hydrogen peroxide concentrations. The acidity as a function of cloud features exhibits a non linear evolution following the different cloud stages and reflecting the drop size dependency of multiphase chemistry. Coupling chemistry and microphysics reveals two main effects that have been identified and separated:

- a direct solubility effect through mass transfer and drop size dependency of the chemical species

- an indirect scavenging effect through microphysical conversions and redistribution of reactive soluble species among interstitial air, cloud droplets and raindrops.

The presence of clouds leads to a completely different fate for  $\text{HO}_x$  radicals due to these two effects. As a result, the microphysical conversions favor  $\text{NO}_x$  destruction: this is directly due to the total nitric acid production enhancement by activation of the microphysical coalescence processes.

In order to complete this first attempt to couple detailed multiphase chemistry with microphysics, one should generalize those results to other chemical regimes, to more dynamical modeling to include sedimentation and transport. Also, aerosol particles should be considered to include the important effects of nucleation.

## Acknowledgements

This work was supported by the "Programme National de Chimie Atmosphérique" (PNCA) of the INSU (Institut des Sciences de l'Univers). Computer resources were provided by I.D.R.I.S (Institut du développement et des Ressources en Informatiques Scientifique), project n°000187. The first author is very grateful to ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) and to EDF (Electricité de France), who financed this work.

## References

Audiffren, N., Renard, M., Buisson, E., Chaumerliac, N., 1998. Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events: A numerical approach of the mass transfer between phases and specific numerical effects. *Atmospheric Research* 49(2), 139-161.

- Aumont, B., Madronich, S., Bey, I., Tyndall, G. S., 2000. Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: A modeling approach. *Journal of Atmospheric Chemistry* 35(1), 59-75.
- Becker, K.H., Kleffmann, R., Kurtenbach, R., Wiesen, P., 1996. Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions. *Journal of Physical Chemistry* 100, 14984-14990.
- Berry, E.X., 1967. Cloud droplet growth by collection, *Journal of Atmospheric Science* 24, 688-701.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1973. Modeling of condensation and collection within clouds, D.R.I., Physical Science Publication N°16, University of Nevada.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1974a. An analysis of cloud drops growth by collection: Part I. Double distributions, *Journal of Atmospheric Science* 31, 1814-1824.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1974b. An analysis of cloud drop growth by collection: Part II. Single initial distributions, *Journal of Atmospheric Science* 31, 1825-1831.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes. *Environmental Science and Technology* 22, 1415-1418.
- Bongartz, A., Kames, J., Schurath, U., George, Ch., Mirabel, Ph., Ponche, J.L., 1994. Experimental Determination of HONO Mass Accommodation Coefficients Using Two Different Techniques. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18(2), 149-170.
- Bongartz, A., Schweighoefer, S., Roose, C., Schurath, U., 1995. The Mass Accommodation Coefficient of Ammonia on Water. *Journal of Atmospheric Chemistry* 20(1), 35-58.
- Bott, A., 1999. A numerical model of the cloud-topped planetary boundary layer: chemistry in marine stratus and the effects on aerosol particles, *Atmospheric Environment* 33(12), 1921-1936.
- Clegg, S.L., Brimblecombe, P., 1989. Solubility of ammonia in pure aqueous and multicomponent solutions. *Journal of Physical Chemistry* 93, 7237-7238.
- Colville, R.N., Sander, R., Choularton, T.W., Bower, K.N., Inglis, D.W.F., Wobrock, W., Schell, D., Svenningsson, I.B., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Hallberg, A., Ogren, J.A., Noone, K.J., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Orsi, G., Arends, B.G., Winniwarter, W., Schneider, T., Berner, A., 1994. Computer modelling of clouds at Kleiner Feldberg, *Journal of Atmospheric Chemistry* 19, 189-229.
- Davidovits, M., Hu, J.H., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., 1995. Entry of gas molecules into liquids. *Faraday Discussion* 100, 65-82.
- Flossmann, A.I., Pruppacher, H.R., Topollian, J.R., 1987. A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part II: The uptake and redistribution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles and  $\text{SO}_2$  gas simultaneously scavenged by growing cloud drops. *Journal of Atmospheric Science* 44, 2912-2923.
- Fried, A., Henry, B.E., Calvert, J.G., Mozurkewich, M., 1994. The reaction probability of  $\text{N}_2\text{O}_5$  with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and composition. *Journal of Geophysical Research* 99D, 3517-3532.
- George, C., Ponche, J.L., Mirabel, Ph., Behnke, W., Scheer, V., Zetzsch, C., 1994. Study of uptake of  $\text{N}_2\text{O}_5$  by water and NaCl solutions. *Journal of Physical Chemistry* 98(35), 8780-8784.
- Graedel, T.E., Weschler, C.J., 1981. Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Reviews of Geophysics and Space Physics* 19(4), 505-539.

- Grégoire, P.J., Chaumerliac, N., Nickerson, E.C., 1994. Impact of cloud dynamics on tropospheric chemistry : Advances in modelling the interactions between microphysical and chemical processes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18(3), 247-266.
- Hanson, D.R., Burkholder, J.B., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., 1992. Measurements of OH and HO<sub>2</sub> radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 96, 4979-4985.
- Herrmann, H., Ervens, B., Nowacki, P., Wolke, R., Zellner, R., 1999a. A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Chemosphere* 38(6), 1223-1232.
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.-W., Wolke, R., Nowacki, P., Zellner, R., 2000. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 36(3), 231-284.
- Huret, N., Chaumerliac, N., Isaka, H., Nickerson, E.C., 1994. Influence of different microphysical schemes on the prediction of dissolution of nonreactive gases by cloud droplets and raindrops, *Journal of Applied Meteorology* 33(9), 1096-1109.
- Jacob, D.J., 1986. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *Journal of Geophysical Research* 91(D9), 9807-9826.
- Jacob, D.J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment* 34(12/14), 2131-2159.
- Jayne, J.T., Duan, S.X., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., 1991. Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 95, 6329-6336.
- Johnson, B.J., Betterton, E.A., Craig, D., 1996. Henry's law coefficients of formic and acetic acids. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 113-119.
- Kames, J., Schurath, U., 1992. Alkyl nitrates and bifunctional nitrates of atmospheric interest: Henry's law constant and their temperature dependencies. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 79-95.
- Kessler, E., 1969. On the distribution and continuity of water substances in atmospheric circulations. *Meteorology Monograph* 10(32), 84 pp.
- Kosak-Channing, L.F., Helz, G.R., 1983. Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0.6M ionic strength at 5-30°C. *Environmental Science and Technology* 17, 145-149.
- Leibrock, E., Slemr, J., 1997. Method for measurements of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 31(20), 3329-3339.
- Lelievre, J., Crutzen, P.J., 1991. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 12, 229-227.
- Leriche M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A., Aumont, B., 2000. A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment. *Atmospheric Environment* 34(29/30), 5015-5036.
- Lide, D.R., Frederikse, H.P.R. editors, 1995. *Handbook of Chemistry and Physics*, 76<sup>th</sup> Edition. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
- Madronich, S., 1987. Photodissociation in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research* 92, 9740-9752.

- Madronich, S., Calvert, J.G., 1990. The NCAR Master Mechanism of the gas phase chemistry. NCAR technical Note, TN-333+SRT, Boulder Colorado.
- Madronich, S., Flocke, S., 1999. The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In: Boule, P. (Ed.), *Environmental Photochemistry*, pp. 1-26. Springer, Berlin.
- Magi, L., Pallares, C., George, Ch., Mirable, Ph., 1996. Uptake of ozone by aqueous solutions. In: Mirable, Ph.(Ed.), *Air Pollution Research Report 57: Homogeneous and Heterogeneous Chemical Processes in the Troposphere*, pp. 24-29, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Marsh, A.R.W., McElroy, W.J., 1985. The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution. *Atmospheric Environment* 19, 1075-1080.
- Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H.W., Volz-Thomas, A., 1993. Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland, *Journal of Atmospheric Chemistry* 16, 313-335.
- Müller, F., Mauersberger, G., 1994. Case study on the interaction of size dependent multiphase chemistry and detailed microphysics, *Atmospheric Research* 32, 273-288.
- National Bureau of Standards, 1965. Selected values of chemical thermodynamic properties, 1. N.B.S. Technical Note 270(1), 124 pp.
- Noone, K.J., Charlson, R.J., Covert, D.S., Ogren, J.A., Heintzenberg, J., 1988. Design and calibration of a counterflow virtual impactor for sampling of atmospheric fog and cloud droplets. *Aerosol Science and Technology* 8, 235-244.
- Noone K.J., Ogren, J.A., Birgitta Noone, K., Hallberg, A., Fuzzi, S., Lind, J.A., 1991. Measurements of the partitioning of hydrogen peroxide in a stratiform cloud. *Tellus* 43B, 280-290.
- O'Sullivan, D.W., Lee, M., Noone, B.C., Heikes, B.G., 1996. Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid. *Journal of Physical Chemistry* 100, 3241-3247.
- Ponche, J.L., George, Ch., Mirabel, Ph., 1993. Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. *Journal of Atmospheric Chemistry* 16(1), 1-21.
- Ravishankara, A.R., 1997. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science* 276, 381-384.
- Régimbal, J.-M., Mozurkewich, M., 1997. Peroxynitric acid decay mechanisms and kinetics at low pH. *Journal of Physical Chemistry A* 101, 8822-8829.
- Richard, E., Chaumerliac, N., 1989. Effects of different rain parameterizations on the simulation of mesoscale orographic precipitation. *Journal of Applied Meteorology* 28, 1197-1212.
- Rudich, Y., Talukdar, R.K., Ravishankara, A.R., Fox, R.W., 1996. Reactive uptake of NO<sub>3</sub> on pure water and ionic solutions. *Journal of Geophysical Research* 101, 21023-21031.
- Saastad, O.W., Ellermann, T., Nielsen, C.J., 1993. On the adsorption of NO and NO<sub>2</sub> on cold H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> surfaces. *Geophysical Research Letters* 20(12), 1191-1193.
- Schell, D., Wobrock, W., Maser, R., Preiss, M., Jaeschke, W., Georgii, H.-W., Gallagher, M.W., Bower, K.N., Beswick, K.M., Pahl, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Wiedensohler, A., Hansson, H.-C., Wendisch, M., 1997. The size dependent chemical composition of cloud droplets. *Atmospheric Environment* 31(16), 2561-2576.

- Schurath, U., Bongartz, A., Kames, J., Wunderlich, C., Carstens, T., 1996. Laboratory determination of physico-chemical rate parameters pertinent to mass transfer into cloud and fog droplets. In: Warneck, P. (Ed.), *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Vol. 2 of *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, pp. 182-189. Springer, Berlin.
- Schwartz, S.E., White, W.H., 1981. Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxiacids in dilute aqueous solution. *Advances in Environmental Science and Engineering* 4, 1-45.
- Schwartz, S.E., 1986. Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds. In: Jaeschke, W. (Ed.), *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, NATO ASI Series, Vol. G6, pp. 415-472. Springer, Berlin.
- Sillman, S., Logan, J.A., Wofsy, S.C., 1990. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. *Journal of Geophysical Research* 95, 1837-1851.
- Smith, B.T., 1967. ZERPOL : A zero finding algorithm for polynomials using Laguerre's method. Technical Report, Department of Computer Science, University of Toronto, Canada.
- Snider, J.R., Dawson, G.A., 1985. Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile: Concentrations in the south-western United States and Henry's law data. *Journal of Geophysical Research* 90(D2), 3797-3805.
- Suzuki, T., Ohtaguchi, K., Koide, K., 1992. Application of principal components analysis to calculate Henry's law constant from molecular structure, *Computers & Chemistry* 16(1), 41-52.
- Voisin, D., Legrand, A., and N. Chaumerliac, 2000. Investigations of the scavenging of acidic gases and ammonia in mixed liquid solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France). *Journal of Geophysical Research* 105(D5), 6817-6836.
- Warneck, P., 2000. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Second Edition. Dmowska R., Holton, J.R., Rossby, H.T., Eds., *International Geophysics Series*, Vol. 71, Academic press, INC., 927 pp.
- Wilkinson, J.H., 1965. *The algebraic eigenvalue problem*. Clarendon Press.
- Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., Gardner, J.A., Watson, L.R., Van Doren, J.M., Jayne, J.T., Davidovits, P., 1989. Temperature dependence of mass accommodation of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on aqueous surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 93, 1159-1172.
- Zellner, R., Exner, M., Herrmann, H., 1990. Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 308 and 351 nm in the temperature range 278-353K. *Journal of Atmospheric Chemistry* 10, 411-425.
- Zheng, D.-Q., Gua, T.-M., Knapp, H., 1997. Experimental and modeling studies on the solubility of CO<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> in water and aqueous NaCl solutions under low pressures. *Fluid Phase Equilibrium* 129, 197-209.



### 3. Conclusion

Les principaux résultats de l'application du modèle à un événement nuageux échantillonné au Puy de Dôme durant l'expérience européenne CIME sont : l'importance de la voie d'oxydation du S(IV) par le  $\text{HNO}_4$  dans les gouttes qui produit à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique et le rôle de la conversion de l'eau nuageuse en eau de pluie par les processus microphysiques qui augmentent la capacité de production d'acide nitrique et sulfurique du nuage par cette même voie réactionnelle entraînant une perte accrue de  $\text{NO}_x$  dans la phase gazeuse par rapport au cas en ciel clair ou au cas négligeant les processus microphysiques.

L'application du modèle, d'abord dans sa version uniquement chimique, puis dans sa version couplée, à un événement nuageux échantillonné durant l'expérience CIME, a montré sa capacité d'analyse que ce soit pour déterminer les voies réactionnelles principales (Leriche et al., 2000a) ou pour étudier les interactions complexes entre la chimie et les processus microphysiques (Leriche et al., 2000b).



---

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La chimie troposphérique multiphase est encore mal connue, du fait des interactions complexes entre les gaz trace et la phase condensée (Ravishankara, 1997). Les deux principales raisons de ce manque de connaissance sont : les mesures de la composition chimique des gouttes sont intégrées sur des durées souvent supérieures aux temps caractéristiques des processus chimiques et physiques déterminant cette composition et les modèles de chimie multiphase sophistiqués, soit utilisent des scénarios théoriques plutôt que fondés sur des mesures (Bott, 1999) ou, soit sont fondées sur des paramétrisations microphysiques irréalistes (Herrmann et coll., 2000). Ils existent des modèles de chimie qui considèrent les processus microphysiques mais avec des mécanismes chimiques simplifiés (Colville et coll., 1994 ; Wells et coll., 1997). Il y a donc un besoin de nouvel outil de modélisation permettant d'étudier les processus multiphase et d'aider à l'interprétation des mesures multiphases.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail était d'améliorer la compréhension des processus physico-chimiques liés à la chimie multiphase et de développer, pour cela, un outil numérique susceptible d'interpréter les mesures alliant données chimiques et météorologiques (microphysiques notamment) comme cela est le cas à la station du Puy de Dôme.

En m'appuyant sur une compilation exhaustive des données de cinétique en phase aqueuse, des constantes de Henry et des coefficients d'accommodation disponibles dans la littérature et décrites dans le chapitre 1, j'ai développé un nouveau mécanisme explicite de chimie multiphase. Pour faciliter l'introduction future de nouvelles données cinétiques ou de nouvelles espèces chimiques, j'ai complètement reformulé la structure du code informatique du modèle chimie multiphase, comme décrit dans le chapitre 2. Le couplage chimie/microphysique est également suffisamment souple pour permettre l'introduction de nouveaux processus nuageux. Ces développements techniques devraient permettre, comme nous le verrons plus loin, d'ouvrir des perspectives intéressantes à mon travail.

Le chapitre 3 présente les résultats que j'ai obtenus avec le modèle, appliqué à un événement nuageux échantillonné par Voisin et coll. (1998 ; 2000) dans le cadre de l'expérience européenne CIME, d'abord dans sa version uniquement chimique (Leriche et coll., 2000a), puis dans sa version couplée au module de microphysique (Leriche et coll., 2000b). Ces résultats ont montré sa capacité d'analyse des voies réactionnelles majoritaires dans la phase aqueuse que ce soit pour la formation des radicaux, pour l'oxydation des COVs oxygénés ou encore pour la conversion du S(IV) en S(VI) et de la redistribution des espèces chimiques par les processus de collision/coalescence. Ces deux articles ont mis en avant une nouvelle voie réactionnelle convertissant le S(IV) en S(VI) qui produit également de l'acide nitrique par l'acide pernitrique. Cette espèce chimique a été très peu mesurée dans la troposphère et uniquement en haute troposphère car considérée comme ayant un temps de vie court due à sa décomposition thermique. En général, la concentration de l'acide pernitrique en phase gaz est déterminée par les concentrations de HO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> avec lesquels il est en équilibre (Graham et coll., 1977). Cependant, nos résultats montrent que la chimie multiphase perturbe certainement cet équilibre et il serait par la suite intéressant de disposer de mesures de sa concentration gazeuse dans l'air interstitiel des nuages afin de discuter les résultats obtenus par notre modèle.

Durant ce travail, nous avons identifié un paramètre permettant de documenter la répartition des espèces chimiques entre les phases gaz et aqueuses. Ce paramètre dénommé facteur  $q$  de répartition entre les phases indique si l'espèce chimique dévie de la loi de Henry et dans quel sens va cette déviation : enrichissement de la phase aqueuse ou gazeuse. Ce facteur peut être quantifié à partir de mesures de terrain regroupant des mesures des concentrations chimiques dans la phase interstitielle du nuage et dans sa phase condensée avec des appareils tel que le CVI comme montré dans Noone et coll. (1991) pour le peroxyde d'hydrogène ou encore avec un impacteur à nuage complété par des appareils de mesure des concentrations gazeuses tel que les tubes dénudeurs ou les chambres à brouillard comme montré dans Voisin et coll. (2000) pour plusieurs espèces chimiques.

Les facteurs  $q$  déduits des mesures par Voisin et coll. (2000) ont pu être comparés aux résultats du modèle. Cette comparaison montre notamment pour l'acide nitrique un bon accord entre l'ordre de grandeur donné par le modèle couplé à la microphysique (Leriche et coll., 2000b) et les mesures présentées dans Voisin et coll. (2000) alors que le modèle chimique seul surestimait le facteur  $q$  de l'acide nitrique de deux ordres de grandeur. Ainsi le modèle couplé a permis de comprendre la déviation par rapport à la loi de Henry observée pour cette espèce préfigurant sa capacité d'interprétation des mesures multiphasées.

Les résultats sur les valeurs du pH dans Leriche et coll. (2000b) montrent un pH plus acide dans l'eau nuageuse par rapport à l'eau précipitante et une acidification du pH dans l'eau précipitante due aux processus microphysiques de collision/coalescence. Ce résultat est en accord avec les mesures de terrain et notamment les mesures de Ogawa et coll. (1999).

Le modèle développé durant ce travail permet donc non seulement d'analyser les interactions complexes entre les processus chimiques et microphysiques mais aussi d'aider à l'interprétation des mesures de terrain. Même si au stade actuel de développement de ce modèle, ce dernier point reste limité, son intégration future dans un modèle parcelle d'air permettra de disposer d'un outil d'interprétation des mesures effectuées en nuage naturel notamment au sommet du Puy de Dôme. Les trajectoires dynamiques au dessus du Puy de Dôme du modèle parcelle d'air pourront être calculé par le modèle méso-échelle de Clark ou le RAMS comme décrit dans Gérémy (1999).

D'un point de vue chimique, les extensions possibles du modèle sont la prise en compte de la chimie des métaux de transition mais également l'oxydation des COVs oxygénés supérieurs. Pour ce dernier point, on a vu que des résultats récents proposent de nouvelles voies réactionnelles complexes des produits de l'oxydation des COVs oxygénés par l'exemple du mécanisme d'oxydation par le radical OH du 2-butoxyéthanol (Stemmler et von Gunten, 2000a). Par la suite, comme pour la phase gazeuse, on peut utiliser des relations de structure-réactivité pour estimer la réactivité inconnue des COVs en phase aqueuse (Kwok et Artkinson, 1995 ; Klamt, 1996).

D'un point de vue microphysique, le premier développement à apporter au modèle est la prise en compte des processus de nucléation et de condensation sur la base de la paramétrisation présentée dans Richard et coll. (1984). Ceci permettra de considérer la phase de formation du nuage. Ensuite, l'introduction de la chimie non idéale dans les aérosols humides et les gouttes en formation ou qui évaporent pourra être introduite. Ces développements sont en cours au laboratoire. De plus, la méthodologie utilisée pour le développement de ce modèle peut facilement être reprise pour inclure ultérieurement la chimie hétérogène à la surface des cristaux de glace et les processus microphysique décrivant la formation des cristaux et leur évolution dans les nuages mixtes.

Ce modèle a été développé dans un but final de déterminer des lois de comportement permettant de considérer les aspects multiphasés d'un point de vue global. L'émergence de ces lois de comportement ne pourra s'effectuer qu'en regroupant les informations données par

les modélisations numériques intégrant les mesures en laboratoire mais également par les mesures in situ en nuages réels à la fois de la composition chimique des différentes phases des nuages et de la structure granulométrique des nuages. Ce travail de synthèse pourra conduire à l'intégration de paramétrisations de la chimie multiphase d'abord dans des modèles de transport/chimie pour étudier les processus à plus grande échelle et leur interactions avec les processus d'émissions, de dépôts sec et humide et de transport.



---

**BIBLIOGRAPHIE**

- Acker, K, W. Wieprecht, D. Möller, G. Mauersberger and S. Naumann: Evidence of ozone destruction in clouds, *Naturwiss.*, **82**, 86-89, 1995.
- Adewuyi, Y.G., S.-Y. Cho, R.-P. Tsay and G.R. Carmichael: Importance of formaldehyde in cloud chemistry, *Atmos. Environ.*, **18**-11, 2413-2420, 1984.
- Amels, P., H. Elias, U. Götz, U. Steinges and K.J. Wännowius: Kinetic investigation of the stability of peroxonitric acid and of its reaction with sulfur(IV) in aqueous solution, in: *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Warneck P. Ed., Vol2 of Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere, Springer, Berlin, pp. 77-88, 1996.
- Anastasio, C., B.C. Faust and J.M. Allen: Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters, *J. Geophys. Res.*, **99**-D4, 8231-8248, 1994.
- Anderson, J.B., R.E. Baumgardner, V.A. Mohnen, J.J. Bowser: Cloud chemistry in the eastern United States, as sampled from three high-elevation sites along the Appalachian Mountains, *Atmos. Environ.*, **33**, 5105-5114, 1999.
- Andersson-Sköld, Y.: Updating the chemical scheme for the IVL photochemical trajectory model, IVL B-1151, IVL, Goteborg, Sweden, 1995.
- Andreae, M.O., R.W. Talbot, H. Berresheim and K.M. Beecher: Precipitation chemistry in Central Amazonia, *J. Geophys. Res.*, **95**-D10, 16987-16999, 1990.
- Arakaki, T., C. Anastasio, P.G. Shu and B.C. Faust: Aqueous-phase photoproduction of hydrogen peroxide in authentic cloud waters: wavelength dependence, and the effects of filtration and freeze-thaw cycles, *Atmos. Environ.*, **29**-14, 1697-1703, 1995.
- Arakaki, T. and B.C. Faust: Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (OH) photoproduction and consumption in authentic cloudwaters from Whiteface Mountain, New York: the role of Fe(r) (r=II, III) photochemical cycle, *J. Geophys. Res.*, **103**, 3487-3504, 1998.
- Audiffren, N., N. Chaumerliac and M. Renard: Effects of a polydisperse cloud on tropospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, **101**, D20, 25949-25965, 1996.
- Audiffren, N., M. Renard, E. Buisson and N. Chaumerliac: Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events: a numerical approach of the mass transfer between phases and specific numerical effects, *Atmos. Res.*, **49**, 139-161, 1998.
- Aumont, B., A. Jaeger-Voirol, B. Martin and G. Toupance: Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanism, *Atmos. Environ.*, **30**, 2061-2077, 1996.
- Aumont, B.: Modélisation de la chimie de la basse troposphère continentale : Développements et tests d'un modèle chimique condensé, thèse, Université Paris VII, UFR de chimie, 1994.
- Aumont, B., S. Madronich, I. Bey and G.S. Tyndall: Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: A modeling approach, *J. Atmos. Chem.*, **35**-1, 59-75, 2000.
- Ayers, G.P. and T.V. Larson: Numerical study of droplet size dependent chemistry in oceanic, wintertime stratus cloud at southern mid-latitudes, *J. Atmos. Chem.*, **11**, 143-167, 1990.
- Bächmann, K., A. Röder and I. Haag: Determination of anions and cations in individual raindrops, *Atmos. Environ.*, **26A**-9, 1795-1797, 1992.

- Barry, R.G. and R.J. Charley: Atmosphere, Weather and Climate, 4<sup>th</sup> Edition, Methuen, London, 406 pp., 1982.
- Bator, A. and J.L. Collet Jr.: Cloud chemistry varies with drop size, *J. Geophys. Res.*, **102-D23**, 28071-28078, 1997.
- Beard, K.V. and H.R. Pruppacher: A determination of the terminal velocity and drag of small water drops by means of a wind tunnel, *J. Atmos. Sci.*, **26**, 1066-1072, 1969.
- Beard, K.V. and H.T. Ochs: Collection and coalescence efficiencies for accretion, *J. Geophys. Res.*, **89**, 7165-7169, 1984.
- Beard, K.V. and H.T. Ochs: Warm-rain initiation: An overview of microphysical mechanisms, *J. Appl. Meteor.*, **32**, 608-625, 1993.
- Béchara, J., K.H. Becker and K.J. Brockmann : La formation d'eau oxygénée dans l'ozonolyse des alcènes, *Pollution atmosphérique*, **Juillet 1991**, 21-28, 1991.
- Becker, K.H., R. Kleffmann, R. Kurtenbach and P. Wiesen: Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14984-14990, 1996.
- Bell, R.P.: The reversible hydration of carbonyl compounds, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **4**, 1-29, 1966.
- Berglund, J. and L. Elding: Manganese catalyzed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous-phase, *Atmos. Environ.*, **29-12**, 1379-1391, 1995.
- Berry, E.X.: Cloud droplet growth by collection, *J. Atmos. Sci.*, **24**, 688-701, 1967.
- Berry, E.X. and R.L. Reinhardt: Modeling of condensation and collection within clouds, D.R.I., *Phys. Sci. Pub.*, **N°16**, University of Nevada, 1973.
- Berry, E.X. and R.L. Reinhardt: An analysis of cloud drops growth by collection: Part I. Double distributions, *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1814-1824, 1974a.
- Berry, E.X. and R.L. Reinhardt: An analysis of cloud drop growth by collection: Part II. Single initial distributions, *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1825-1831, 1974b.
- Berry, E.X. and R.L. Reinhardt : An analysis of cloud drop growth by collection: Part III. Accretion and self-collection, *J. Atmos. Sci.*, **31**, 2118-2126, 1974c.
- Berry, E.X. and R.L. Reinhardt: An analysis of cloud drop growth by collection: Part IV. A new parameterization, *J. Atmos. Sci.*, **31**, 2127-2135, 1974d.
- Berry, E.X. and M.P. Pranger : Equations for calculating the terminal velocities of water drops, *J. Appl. Meteor.*, **13**, 108-113, 1974
- Betterton, E.A. and M.R. Hoffmann: Henry's law constants of some environmentally important aldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1415-1418, 1988a.
- Betterton, E.A. and M.R. Hoffmann: Oxidation of aqueous SO<sub>2</sub> by peroxomonosulfate, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5962-5965, 1988b.
- Beyrich, F., K. Acker, D. Kalass, O. Klemm, D. Möller, E. Schaller, J. Werhahn and U. Weisensee: Boundary layer structure and photochemical pollution in the Harz mountains - an observational study, *Atmos. Environ.*, **30-8**, 1271-1281, 1996.
- Bielski, B.H.J.: Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> free radicals, *Photochem. Photobiol.*, **28**, 645-649, 1978.
- Bjergbakke, E., S. Navaratnam, B.J. Parsons and A.J. Swallow: Reaction between HO<sub>2</sub> and chlorine in aqueous solution, *J. Am. Chem. Society*, **103**, 5926-5928, 1981.
- Blando, J.D. and B.J. Turpin: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmos. Environ.*, **34**, 1623-1632, 2000.



- Bongartz, A., J. Kames, U. Schurath, C. George, P. Mirabel and J.L. Ponche: Experimental Determination of HONO Mass Accommodation Coefficients Using Two Different Techniques, *J. Atmos. Chem.*, **18-2**, 149-170, 1994.
- Bongartz, A., S. Schweighoefer, C. Roose, and U. Schurath: The Mass Accommodation Coefficient of Ammonia on Water, *J. Atmos. Chem.*, **20-1**, 35-58, 1995.
- Bott, A. and G.R. Carmichael: Multiphase chemistry in a microphysical radiation fog model - a numerical study, *Atmos. Environ.*, **27A-4**, 503-522, 1993.
- Bott, A.: A numerical model of the cloud-topped planetary boundary layer: chemistry in marine stratus and the effects on aerosol particles, *Atmos. Environ.*, **33-12**, 1921-1936, 1999.
- Bower, K.N., T.A. Hill, H. Coe and T.W. Choularton: SO<sub>2</sub> oxidation in an entraining cloud model with explicit microphysics, *Atmos. Environ.*, **25A-10**, 2401-2418, 1991.
- Bower, K.N. and T.W. Choularton: Cloud processing of the cloud condensation nucleus spectrum and its climatological consequences, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **119**, 655-679, 1993.
- Bower, K.N., M. Wells, T.W. Choularton and M.A. Sutton: A model of ammonia/ammonium conversion in a hill cap cloud, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **121**, 569-591, 1995.
- Bower, K.N., A. Jones and T.W. Choularton: A modelling study of aerosol processing by stratocumulus clouds and its impact on general circulation model parameterisations of cloud and aerosol, *Atmos. Res.*, **50**, 317-344, 1999.
- Bower, K.N., T.W. Choularton, M.W. Gallagher, K.M. Beswick, M.J. Flynn, A.G. Allen, B.M. Davison, J.D. James, L. Robertson, R.M. Harrison, C.N. Hewitt, J.N. Cape, G.G. McFadyen, C. Milford, M.A. Sutton, B.G. Martinsson, G. Frank, E. Swietlicki, J. Zhou, O.H. Berg, B. Menten, G. Papaspiropoulos, H.-C. Hansson, C. Leck, M. Kulmala, P. Aalto, M. Väkevä, A. Berner, M. Bizjak, S. Fuzzi, P. Laj, M.-C. Facchini, G. Orsi, L. Ricci, M. Nielsen, B.J. Allan, H. Coe, G. McFiggans, J.M.C. Plane, J.L. Collett Jr., K.F. Moore and D.E. Sherman: ACE-2 HILLCLOUD. An Overview of the ACE-2 ground-based cloud experiment, *Tellus*, **52B**, 750-778, 2000.
- Boyce, S.D. and M.R. Hoffmann: Kinetics and mechanism of formation of hydroxymethanesulfonic acid at low pH, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4740-4746, 1984.
- Brune, W.H.D. Tan, I.F. Faloona, L. Jaeglé, D.J. Jacob, B.G. Heikes, J. Snow, Y. Kondo, R. Shetter, G.W. Sachse, B. Anderson, G.L. Gregory, S. Vay, H.B. Singh, D.D. Davis, J.H. Crawford and D.R. Blake: OH and HO<sub>2</sub> chemistry in the North Atlantic free troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, **26-20**, 3077-3080, 1999.
- Builtjes, P.J.H.: The LOTOS long-term ozone simulation project, summary report, IMW-TNO Report 92/240, TNO, Delft, The Netherlands, 1992.
- Buisson, E.: Modélisation de la redistribution des polluants en présence de nuages : Application dans la cadre de la campagne de mesures N.A.R.E. 1993 (North Atlantic Regional Experiment), thèse, Université Blaise Pascal, UFR de recherche scientifique et technique, 1999.
- Buxton, G.V., C.L. Greenstock, N.P. Helman and H.B. Ross: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886, 1988.
- Buxton, G.V., G.A. Salmon and N.D. Wood: A pulse radiolysis study of the chemistry of oxysulfur radicals in aqueous solution, in: *Proceedings of the Fifth European Symposium: Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*, Restelli, G. and G. Angeletti Eds., Kluwer, Dordrecht, pp. 245-250, 1990.

- Buxton, G.V.: Mechanisms for chemical reactions in cloud droplets, in: *Proceedings of EUROTRAC Symposium '94: Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Borrell, P.M., P. Borrell, T. Cvitas and W. Seiler Eds., SPB Academic Publishing, the Hague, pp. 978-983, 1994.
- Buxton, G.V., S. McGowan, G.A. Salmon, J.E. Williams and N.D. Wood: A study of the spectra and reactivity of oxysulphur radical anions involved in the chain oxidation of S(IV): a pulse and gamma-radiolysis study, *Atmos. Environ.*, **30**, 2483-2493, 1996a.
- Buxton, G.V., G.A. Salmon, S. Barlow, T.M. Malone, S. McGowan, S.A. Murray, J.E. Williams and N.D. Wood: Kinetics and mechanisms of acide generation in clouds and precipitation, in: *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*, Warneck P. Ed., Vol2 of *Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Springer, Berlin, pp. 133-139, 1996b.
- Buxton, G.V., G.A. Salmon and J.E. Williams: The reactivity of oxalate towards oxy-sulphur free-radicals in aqueous solution, in: *Air Pollution Research Report 67: Chemical mechanism of atmospheric processes*, Becker, K.H. and G. Angeletti (Eds.), Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 357-361, 1999.
- Calvert, J.G. and W.R. Stockwell: Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **17**-9, 428A-443A, 1983.
- Calvert, J.G., A. Lazrus, G.L. Kok, B.G. Heikes, J.G. Walega, J. Lind and C.A. Cantrell: Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere, review article, *Nature*, **317**, 27-35, 1985.
- Cantrell, C.A., D.H. Stedman and G.J. Wendel: Measurements of atmospheric peroxy radicals by chemical amplification, *Analyt. Chem.*, **56**, 1496-1502, 1984.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, T.M. Gilpin, J.G. Calvert: Peroxy radical measured during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2: The data and the first analysis, *J. Geophys. Res.*, **101**, 14643-14652, 1996a.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, T.M. Gilpin, J.G. Calvert, F.L. Eisele, D.J. Tanner: Peroxy radical concentrations measured and calculated from gas measurements in the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, **101**, 14653-14664, 1996b.
- Chameides, W.L., D.D. Davis: The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain, *J. Geophys. Res.*, **87**, 4863-4877, 1982.
- Chameides, W.L.: The photochemistry of a remote stratiform cloud, *J. Geophys. Res.*, **89**-D3, 4739-4755, 1984.
- Chameides, W.L.: Possible role of NO<sub>3</sub> in the nighttime chemistry of a cloud, *J. Geophys. Res.*, **91**-D5, 5331-5337, 1986.
- Chameides, W.L.: Reply, *J. Geophys. Res.*, **91**-D13, 14571-14572, 1986.
- Chameides, W.L. and A.W. Stelson: Aqueous -phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt. *J. Geophys. Res.*, **97**-D18, 20565-20580, 1992.
- Chaumerliac, N., E. Richard, J.-P. Pinty and E.C. Nickerson: Sulfur scavenging in a mesoscale model with quasi-spectral microphysics: Two dimensional results for continental and maritime clouds, *J. Geophys. Res.*, **92**, 3114-3126, 1987.
- Chaumerliac, N. and R. Rosset: The potential for elucidating sulfate and acidity production in clouds using a mesoscale model with quasi-spectral microphysics, *Tellus*, **41B**, 70-78, 1989.

- Chaumerliac, N., E. Richard and R. Rosset: Mesoscale modelling of acidity production in orographic clouds and rain, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1573-1584, 1990.
- Chaumerliac, N., M. Leriche and N. Audiffren: Modeling of scavenging processes in clouds: some remaining questions about the partitioning of gases among gas and liquid phases, *Atmos. Res.*, **53**-1/3, 29-43, 2000.
- Chebbi, A.: Etude des acides carboxyliques et de leurs précurseurs dans les précipitations en milieux océanique et rural : Métrologie et études de cas concrets, thèse, Université Paris VII, UFR de chimie, 1994.
- Chebbi, A. and P. Carlier: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks: A review, *Atmos. Environ.*, **30**, 4233-4249, 1996.
- Chin, M. and P.H. Wine: A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde, in: *Aquatic and Surface Photochemistry*, Helz, Zepp and Grosby (Eds.), 1994.
- Christensen, H., K. Sehested and H. Corfitzen: Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1588-1590, 1982.
- Christensen, H. and K. Sehested: HO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals at elevated temperatures, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3007-3011, 1988.
- Clark, T.L.: A small scale dynamic model using a terrain-following coordinate transformation, *J. Comput. Phys.*, **24**, 186-215, 1977.
- Clark, T.L.: Numerical simulations with a three dimensional cloud model, *J. Atmos. Sci.*, **36**, 2191-2215, 1979.
- Clark, T.L. and W.D. Hall: A cloud physical parameterization method using movable basis functions: Stochastic coalescence parcel calculations, *J. Atmos. Sci.*, **40**, 1709-1728, 1983.
- Clark, K.L., N.M. Nadkarni, D. Schaefer and H.L. Gholz: Cloud water and precipitation chemistry in a tropical mountain forest, Monteverde, Costa Rica, *Atmos. Environ.*, **32**-9, 1595-1603, 1998.
- Clegg, S.L. and P. Brimblecombe: Solubility of ammonia in pure aqueous and multicomponent solutions, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7237-7238, 1989.
- Clifton C.L. and R.E. Huie: Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Alcohols, *Inter. J. Chem. Kinet.*, **21**, 677-687, 1989.
- Clifton, C.L. and R.E. Huie: Rate constants for some hydrogen abstraction reactions of the carbonate radical, *Inter. J. Chem. Kinet.*, **25**, 199-203, 1993.
- Collett Jr, J.L., B.C. Daube Jr, D. Gunz and M.R. Hoffmann: Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations, *Atmos. Environ.*, **24A**-7, 1741-1757, 1990.
- Collett Jr, J.L., B. Oberholzer and J. Staehelin: Cloud chemistry at MT Rigi, Switzerland: Dependence on drop size and relationship to precipitation chemistry, *Atmos. Environ.*, **27A**-1, 33-42, 1993.
- Collett Jr., J.L., R. Iovinelli and B. Demoz: A three-stage cloud impactor for size-resolved measurement of cloud drop chemistry, *Atmos. Environ.*, **29**-10, 1145-1154, 1995.
- Collett Jr., J.L., K.J. Hoag, D.E. Sherman, A. Bator and L. Willard Richards: Spatial and temporal variations in San Joaquin Valley fog chemistry, *Atmos. Environ.*, **33**-1, 129-140, 1999.

- Colville, R.N., R. Sander, T.W. Choularton, K.N. Bower, D.W.F. Inglis, W. Wobrock, D. Schell, I.B. Svenningsson, A. Wiedensohler, H.-C. Hansson, A. Hallberg, J.A. Ogren, K.J. Noone, M.C. Facchini, S. Fuzzi, G. Orsi, B.G. Arends, W. Winniwarter, T. Schneider and A. Berner: Computer modelling of clouds at Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, **19**, 189-229, 1994.
- Cooper, W.J., R.G. Zika, R.G. Petasne and J.M.C. Plane: Photochemical formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in natural waters exposed to sunlight, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1156-1160, 1988.
- Cotton, F.A. and G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry 2<sup>nd</sup> edition, Wiley Interscience, New York, 1967.
- Damschen, D.E. and L.R. Martin: Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Atmos. Environ.*, **17**, 2005-2011, 1983.
- Daniels, M.: Radiolysis and photolysis of the aqueous nitrate system, *Advanc. Chem. Series*, **81**, 153-163, 1968.
- Daum, P.H., T.J. Kelly, S.E. Schwartz and L. Newman: Measurements of the chemical composition of stratiform clouds, *Atmos. Environ.*, **18-12**, 2671-2684, 1984.
- Davidovits, M., J.H. Hu, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser and C.E. Kolb: Entry of gas molecules into liquids, *Faraday Discuss.*, **100**, 65-82, 1995.
- De Bruyn, W.J., E. Swartz, J.H. Hu, J.A. Shorter, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser and C.E. Kolb: Henry's law solubilities and Setchenow coefficients for biogenic reduced sulfur species obtained from gas-liquid uptake measurements, *J. Geophys. Res.*, **100-D4**, 7245-7251, 1995.
- Deister, U., R. Neeb, G. Helas, and P. Warneck: Temperature dependence of the equilibrium  $\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HSO}_3^- = \text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3213-3217, 1986.
- Demoz, B.B., J.L. Collett Jr. And B.C. Daube Jr.: On the caltech active strand cloudwater collectors, *Atmos. Res.*, **41-1**, 47-62, 1996.
- Deng, Y. and Y. Zuo: Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater, *Atmos. Environ.*, **33**, 1469-1478, 1999.
- Derwent, R.G. and M.E. Jenkin: Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmos. Environ.*, **25A-8**, 1661-1678, 1991.
- Dewulf, J., D. Drijvers and H.V. Van Langenhove: Measurement of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range, *Atmos. Environ.*, **29-3**, 323-331, 1995.
- Dixon, R.W. and H. Aasen: Measurement of hydroxymethanesulfonate in atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, **33**, 2023-2029, 1999.
- Draganic, Z.D., A. Negron-Mendoza, K. Sehested, S.A. Vujosevic, R. Navarro-Gonzales, M.G. Albarran-Sanchez and I.G. Draganic: Radiolysis of aqueous solution of ammonium bicarbonate over a large dose range, *Radiat. Phys. Chem.*, **38**, 317-321, 1991.
- Drexler, C., H. Elias, B. Fecher and K.J. Wannowius: Kinetic investigation of sulfur(IV) oxidation by peroxo compounds  $\text{R-OOH}$  in aqueous solution, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 605-615, 1991.
- Dutkiewicz, V.A., E.G. Bukkhard and L. Husain: Availability of  $\text{H}_2\text{O}_2$  for oxidation of  $\text{SO}_2$  in clouds in the northeastern United States, *Atmos. Environ.*, **29-22**, 3281-3292, 1995.

- Elbert, W., M.R. Hoffmann, M. Krämer, G. Schmitt, M.O. Andreae: Control of solute concentrations in cloud and fog water by liquid water content, *Atmos. Environ.*, **34**, 1109-1122, 2000.
- Elliot, A.J.: A pulse radiolysis study of the temperature dependence of reactions involving H, OH and  $e_{aq}^-$  in aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 753-758, 1989.
- Elliot, A.J. and D.R. McCracken: Effect of temperature on  $O^-$  reactions and equilibria: A pulse radiolytic study, *Radiat. Phys. Chem.*, **33**, 69-74, 1989.
- Elliot, A.J. and G. Buxton: Temperature dependence of the reactions  $OH + O_2^-$  and  $OH + HO_2$  in water up to 200°C, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**-17, 2465-2470, 1992.
- Eriksen, T.E., J. Lind and G. Merenyi: On the acid-base equilibrium of the carbonate radical, *Radiat. Phys. Chem.*, **26**, 197-199, 1985.
- Ervens, B. and H. Herrmann: Reply to "Comment on "A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry" by R. Sander and P. Crutzen, *Chemos.*, **41**, 633-634, 2000.
- Exner, M., H. Herrmann and R. Zellner: Laser-based studies of reactions of the nitrate radical in aqueous solution, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**-3, 470-477, 1992.
- Exner, M., H. Herrmann, J.W. Michel and R. Zellner: Laser pulse initiated measurements of  $NO_3$  reactions with S(IV) and organic compounds in aqueous solutions, in: *Proceedings of EUROTRAC Symposium '92: Photo-oxydants: Precursors and Products*, Borrell, P.M., P. Borrell, T. Cvitas and W. Seiler Eds., SPB Academic Publishing, The Hague, pp. 615-618, 1993.
- Exner, M., H. Herrmann and R. Zellner: Rate constants for the reactions of the  $NO_3$  radical with  $HCOOH/HCOO^-$  and  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  in aqueous solution between 278 and 328K, *J. Atmos. Chem.*, **18**, 359-378, 1994.
- Facchini, M.C., S. Fuzzi, J.A. Lind, H. Fierlinger-Oberlinninger, M. Kalina, H. Puxbaum, W. Winiwarter, B.G. Arends, W. Wobrock, W. Jaeschke, A. Berner, C. Kruisz: Phase-partitioning and chemical reactions of low molecular weight organic compounds in fog, *Tellus*, **44B**-5, 533-544, 1992a.
- Facchini, M.C., S. Fuzzi, M. Kessel, W. Wobrock, W. Jaeschke, B.G. Arends, J.J. Möls, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, G. Reischl, S. Pahl, A. Hallberg, J.A. Ogren, H. Fierlinger-Oberlinninger, A. Marzorati and D. Schell: The chemistry of sulfur and nitrogen species in a fog system: A multiphase approach, *Tellus*, **44B**-5, 505-521, 1992b.
- Facchini, M.C., S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi and G. Loglio: Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.*, **34**-28, 4853-4857, 2000.
- Faust, B.C. and J.H. Hoigné: Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.*, **24A**, 79-89, 1990.
- Faust, B.C. and J.M. Allen: Aqueous-phase photochemical sources of peroxy radicals and singlet oxygen in clouds and fog, *J. Geophys. Res.*, **97**-D12, 12913-12926, 1992.
- Faust, B.C. and J.M. Allen: Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloud-waters and fog waters, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1221-1224, 1993.
- Faust, B.C. and R.G. Zepp: Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: Roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2517-2522, 1993.

- Faust, B.C., K. Powell, C.J. Rao and C. Anastasio: Aqueous-phase photolysis of biacetyl (and a-dicarbonyl compound): a sink for biacetyl and a source of acetic acid, peroxyacetic acid, hydrogen peroxide and the highly oxidizing acetylperoxyl radical in aqueous aerosol, fogs and clouds, *Atmos. Environ.*, **31**, 497-510, 1997.
- Faust, B.C.: Aquatic photochemical reactions in atmospheric, surface, and marine waters : Influences on oxidant formation, and pollutant degradation, in: *The Handbook of Environmental Photochemistry, Vol. 2: Reactions and Processes. Part L*, O. Hutzinger Ed., Springer-Verlag, New York, pp. 101-121, 1998.
- Flossmann, A.I., W.D. Hall and H.R. Pruppacher: A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part I: The redistribution of aerosol particles captured through nucleation and impaction scavenging by growing cloud drops, *J. Atmos. Sci.*, **42**, 582-606, 1985.
- Flossmann, A.I., H.R. Pruppacher and J.H. Topalian: A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part II: The uptake and redistribution of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles and  $\text{SO}_2$  gas simultaneously scavenged by growing cloud drops, *J. Atmos. Sci.*, **44**-20, 2912-2923, 1987.
- Flossmann, A.I. and H.R. Pruppacher: A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part III: The uptake, redistribution, and deposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  particles by a convective cloud using a two-dimensional cloud dynamics model, *J. Atmos. Sci.*, **45**-13, 1857-1871, 1988.
- Flossmann, A.I.: A 2-D spectral model simulation of the scavenging of gaseous and particulate sulfate by a warm marine cloud, *Atmos. Res.*, **32**, 233-248, 1994.
- Frenzel, A., S. Kutsuna, K. Takeuchi and T. Ibusuki: Solubility and reactivity of peroxyacetyl nitrate (PAN) in dilute aqueous salt solutions and in sulphuric acid, *Atmos. Environ.*, **34**-21, 3641-3644, 2000.
- Fried, A., B.E. Henry, J.G. Calvert and M. Mozurkewich: the reaction probability of  $\text{N}_2\text{O}_5$  with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and composition, *J. Geophys. Res.*, **99D**, 3517-3532, 1994.
- Frost, G.J., M. Trainer, R.L. Mauldin III, F.L. Eisele, A.S.H. Prevot, S.J. Flocke, S. Madronich, G. Kok, R.D. Schillawski, D. Baumgardner and J. Bradshaw: Photochemical modeling of OH levels during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, **104**-D13, 16041-16052, 1999.
- Fuller, E.N.: Diffusion coefficients for binary gas systems at low pressures: Empirical correlations, in: *Properties of gases and Liquids*, Reid, C. et al. (Eds.), Mc Graw Hill, New York, pp. 597, 1986.
- Fung, C.S., P.K. Misra, R. Bloxam and S. Wong: A numerical experiment of the relative importance of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  in aqueous conversion of  $\text{SO}_2$  to  $\text{SO}_4^{2-}$ , *Atmos. Environ.*, **25A**-2, 411-423, 1991.
- Fuzzi, S., M.C. Facchini, D. Schell, W. Wobrock, P. Winkler, B.G. Arends, M. Kessel, J.J. Möls, S. Pahl, Schneider, A. Berner, I. Solly, C. Kruisz, M. Kalina, H. Fierlinger, A. Hallberg, P. Vitali, L. Santoli, G. Tigli: Multiphase chemistry and acidity of clouds at Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.*, **19**-1/2, 87-106, 1994.
- Fuzzi, S., P. Laj, G. Orsi, J. Heintzenberg, M. Wendisch, B. Yuskiewicz, L. Mertes, D. Orsini, M. Schwanz, A. Wiedensohler, F. Stratmann, O.H. Berg, E. Swietlicki, G. Frank, B.G. Martinsson, A. Günther, J. Dierssen, D. Schell, W. Jaeschke, A. Berner, U. Dusek, Z. Galambos, C. Kruisz, S.N. Mesfin, W. Wobrock, B. Arends and H. ten Brink: Overview of

- the Po Valley Fog Experiment 1994 (CHEMDROP), *Contrib. Atmos. Phys.*, **71**-1, 3-19, 1998.
- Gäb, S., W.V. Turner, S. Wolff, K.H. Becker, L. Ruppert and K.J. Brockmann: Formation of alkyl and hydroxyalkyl hydroperoxides on ozonolysis in water and in air, *Atmos. Environ.*, **29**-18, 2401-2407, 1995.
- Gear, C.W.: Numerical initial value problems in ordinary differential equation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 158-166, 1971.
- George, C., J.L. Ponche, Ph. Mirabel, W. Behnke, V. Scheer and C. Zetzsch: Study of uptake of  $\text{N}_2\text{O}_5$  by water and NaCl solutions, *J. Phys. Chem.*, **98**-35, 8780-8784, 1994.
- Gérémy, G.: Simulations de la physico-chimie des nuages qui se forment dans l'écoulement orographique autour du Puy de Dôme, thèse, Université Blaise Pascal, UFR de recherche scientifique et technique, 1999.
- Gérémy, G., W. Wobrock, A.I. Flossmann, A. Schwarzenböck and S. Mertes: A modelling study on the activation of small Aitken-mode aerosol particles during CIME 97, *Tellus*, **52B**-3, 959-979, 2000.
- Gery, M.W., G.Z. Whitten, J.P. Killus and M.C. Dodge: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modelling, *J. Geophys. Res.*, **D94**, 12925-12956, 1989.
- Gill, P.S., T.E. Graedel and C.J. Weschler: Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops and snowflakes, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**, 903-920, 1983.
- Graedel, T.E. and C.J. Weschler: Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **19**-4, 505-539, 1981.
- Graedel, T.E. and K.I. Goldberg: Kinetic studies of raindrop chemistry. 1. Inorganic and organic processes, *J. Geophys. Res.*, **88**, 10865-10882, 1983.
- Graham, R.A., A.M. Winer and J.N. Pitts Jr: Temperature dependence of the unimolecular decomposition of pernitric acid and its atmospheric implications, *Chem. Phys. Lett.*, **51**-2, 215-220, 1977.
- Grégoire, P.J., N. Chaumerliac and E.C. Nickerson: Impact of cloud dynamics on tropospheric chemistry : Advances in modelling the interactions between microphysical and chemical processes, *J. Atmos. Chem.*, **18**, 247-266, 1994.
- Grgic, I., V. Hudnik, M. Bizjak and J. Levec: Aqueous S(IV) oxidation I. Catalytic effects of some metal ions, *Atmos. Environ.*, **25A**, 1591-1597, 1991.
- Grgic, I., A.D. Dovzan, G. Bercic and V. Hudnik: The effect of atmospheric organic compounds on the Fe-catalyzed S(IV) autoxidation in aqueous solution, *J. Atmos. Chem.*, **29**, 315-337, 1998.
- Grgic I., M. Poznic and M. Bizjak: S(IV) autoxidation in atmospheric liquid water: The role of Fe(II) and the effect of oxalate, *J. Atmos. Chem.*, **33**-1, 89-102, 1999.
- Gunn R. and G.D. Kinzer: The terminal velocity of fall for water droplets in stagnant air, *J. Meteor.*, **6**, 243-248, 1949.
- Gunz, D.W. and M.R. Hoffmann: Atmospheric chemistry of peroxides: a review, *Atmos. Environ.*, **24A**-7, 1601-1633, 1990.
- Gurciullo, C.S. and S.N. Pandis: Effect of composition variations in cloud droplet populations on aqueous-phase chemistry, *J. Geophys. Res.*, **102**-D8, 9375-9385, 1997.

- Gustafsson, O. and P.M. Gschwend: Hydrophobic organic compound partitioning from bulk water to the air/water interface, *Atmos. Environ.*, **33**, 163-167, 1999.
- Hanson, D.R., J.B. Burkholder, C.J. Howard, A.R. Ravishankara: Measurements of OH and HO<sub>2</sub> radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4979-4985, 1992.
- Hanson, D.R., A.R. Ravishankara and S. Solomon: Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *J. Geophys. Res.*, **99**-D2, 3615-3629, 1994.
- Hegg, D.A. and T.V. Larson: The effects of microphysical parameterization on model predictions of sulfate production in clouds, *Tellus*, **42B**, 272-284, 1990.
- Hegg, D.A., R. Majeed, P.F. Yuen, M.B. Baker and T.V. Larson: The impacts of SO<sub>2</sub> oxidation in cloud drops and in haze particles on aerosol light scattering and CCN activity, *Geophys. Res. Lett.*, **23**-19, 2613-2616, 1996.
- Hegg, D.A.: Impact of gas-phase HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> on microphysical processes in atmospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, **27**-15, 2201-2204, 2000.
- Hellpointner, E. and S. Gächter: Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation, *Nature*, **337**, 631-634, 1989.
- Herrmann, H., M. Exner and R. Zellner: Reactivity trends in reactions of the nitrate radical (NO<sub>3</sub>) with inorganic and organic cloudwater constituents, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3239-3244, 1994.
- Herrmann, H., R. Zellner and A. Reese: Time resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of SO<sub>x</sub><sup>-</sup> (x= 3, 4, 5) radical anions in aqueous solution, *J. Molec. Struct.* **348**, 183-186, 1995.
- Herrmann, H., H.-W. Jacobi and R. Zellner: Laboratory studies of small radicals and radical anions of interest for tropospheric aqueous phase chemistry: The reactivity of SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, in: *Proceedings of EUROTRAC Symposium '96: Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere Vol. 1*, Borrell, P.M., P. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly and W. Seiler Eds., Computational Mechanics Publications, Southampton, pp. 407-411, 1997.
- Herrmann, H. and R. Zellner: Reactions of NO<sub>3</sub> radical in aqueous solutions, in: *N-Centered Radicals*, Alfassi, Z.B. (Ed.), John Wiley and Sons, Ltd, 1998.
- Herrmann, H., B. Ervens, P. Nowacki, R. Wolke and R. Zellner: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *Chemosphere*, **38**-6, 1223-1232, 1999a.
- Herrmann, H., A. Reese, B. Ervens, F. Wicktor and R. Zellner: Laboratory and modelling studies of tropospheric multiphase conversions involving some C1 and C2 peroxy radicals, *Phys. Chem. Earth*, **24**-3, 287-290, 1999b.
- Herrmann, H., B. Ervens, A. Reese, Th. Umschlag, F. Wicktor and R. Zellner: Free radical (NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>) oxidation reactions of VOCs and their degradation products in the atmospheric aqueous phase, in: *Air Pollution Research Report 67: Chemical mechanism of atmospheric processes*, Becker, K.H. and G. Angeletti (Eds.), Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 363-369, 1999c.
- Herrmann, H., B. Ervens, H.-W. Jacobi, R. Wolke, P. Nowacki and R. Zellner: CAPRAM2.3: A chemical aqueous radical mechanism for tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, **36**-3, 231-284, 2000.
- Hewitt, C.N. and G.L. Kok: Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations, *J. Atmos. Chem.*, **12**, 181-194, 1991.



- Hoag, K.J., J.L. Collet Jr, and S.N. Pandis: The influence of drop-size-dependent fog chemistry on aerosol processing by San Joaquin Valley fogs, *Atmos. Environ.*, **33**, 4817-4832, 1999.
- Hoffmann, M.R. and J.G. Calvert: Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition model, Vol. 2, in: *The aqueous phase chemistry*, Report EPA/600/3-85/017, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., 1985.
- Hoffmann, M.R.: On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone, *Atmos. Environ.*, **20**, 1145-1154, 1986.
- Hong, M.S. and G. Carmichael: An investigation of sulfate production in clouds using a flow-through chemical reactor model approach, *J. Geophys. Res.*, **88**-C15, 10733-10743, 1983.
- Hough, A.M.: A computer modelling study of the chemistry occurring during cloud formation over hills, *Atmos. Environ.*, **21**-5, 1073-1095, 1987.
- Huie, R.E. and P. Neta: Rate constant for some oxidations of S(IV) by radicals in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, **21**-8, 1743-1747, 1987.
- Huie, R.E., L. Shoute and P. Neta: Temperature dependence of the rate constants for reactions of the carbonate radical with organic and inorganic reductants, *Int. J. Chem. Kin.*, **23**-6, 541-542, 1991.
- Huie, R.E. and C.L. Clifton: Kinetics of the self-reaction of hydroxymethylperoxyl radicals, *Chem. Phys. Letters*, **205**-2-3, 163-167, 1993.
- Huret, N., N. Chaumerliac, H. Isaka and E.C. Nickerson: Influence of different microphysical schemes on the prediction of dissolution of nonreactive gases by cloud droplets and raindrops, *J. Appl. Meteor.*, **33**-9, 1096-1109, 1994.
- Huthwelker, T., Th. Peter, B.P. Luo, S.L. Clegg, K.S. Carslaw and P. Brimblecombe: Solubility of HOCl in water and aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to stratospheric temperatures, *J. Atmos. Chem.*, **21**, 81-95, 1995.
- Iribarne, J.V. and H.R. Cho: Models of cloud chemistry, *Tellus*, **41B**, 2-23, 1989.
- Jacob, D.J., J.M. Waldman, J.W. Munger and M.R. Hoffmann: A field investigation of physical and chemical mechanisms affecting pollutant concentrations in fog droplets, *Tellus*, **36B**, 272-285, 1984.
- Jacob, D.J., J.W. Munger, J.M. Waldman and M.R. Hoffmann: The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> system at high humidities and in fogs 1. Spatial and temporal patterns in the San Joaquin Valley of California, *J. Geophys. Res.*, **91**, 1073-1088, 1986a.
- Jacob, D.J., J.M. Waldman, J.W. Munger and M.R. Hoffmann: The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub> system at high humidities and in fogs 2. Comparison of field data with thermodynamic calculations, *J. Geophys. Res.*, **91**-D1, 1089-1096, 1986b.
- Jacob, D.J., F.H. Shair, J.M. Waldman, J.W. Munger and M.R. Hoffman: Transport and oxidation of SO<sub>2</sub> in a stagnant foggy valley, *Atmos. Environ.*, **21**-6, 1305-1314, 1987.
- Jacob, D.J. and S.C. Wofsy: Photochemical production of carboxylic acids in a remote continental atmosphere, in: *Acid Deposition at High Elevation Sites*, M. H. Unsworth and D. Fowler Eds., NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, pp. 73-92, 1988.
- Jacob, D.J.: Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, *J. Geophys. Res.*, **91**, 9807-9826, 1986.
- Jacob, D.J., E.W. Gottlieb and M.J. Prather: Chemistry of polluted cloudy boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **94**, 12975-13002, 1989.

- Jacob, D.J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, **34**-12-14, 2131-2159, 2000.
- Jacobi, H.-W., Kinetische untersuchungen und modellrechnungen zur troposphärischen chemie von radikal anionen und ozon in wäßriger phase, thèse, Université de GH-Essen, Allemagne, 1996.
- Jacobi, H.-W., H. Herrmann and R. Zellner: Kinetic investigation of the  $\text{Cl}_2^-$  radical in the aqueous phase, in: *Air Pollution Research Report 57: Homogenous and Heterogeneous Chemical Processes in the Troposphere*, Mirabel Ph. Ed., Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 172-176, 1996.
- Jacobi, H.-W., H. Herrmann and R. Zellner: A laser flash photolysis study of the decay of  $\text{Cl}$ -atoms and  $\text{Cl}_2^-$  radical anions in aqueous solution at 298K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1909-1913, 1997.
- Jacobi, H.-W., F. Wicktor, H. Herrmann and R. Zellner: A laser flash photolysis kinetic study of reactions of the  $\text{Cl}_2^-$  radical anion with oxygenated hydrocarbons in aqueous solution, *Inter. J. Chem. Kinet.*, **31**-3, 169-181, 1999.
- Jaeschke, W., J.P. Dierssen, A. Günther and M. Schumann: Phase partitioning of ammonia and ammonium in a multiphase system studied using a new vertical wet denuder technique, *Atmos. Environ.*, **32**-3, 365-371, 1998.
- Jans, U. and J. Hoigné: Atmospheric water: transformation of ozone into OH-radicals by sensitized photoreactions or black carbon, *Atmos. Environ.*, **34**, 1069-1085, 2000.
- Jayne, J.T., S.X. Duan, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser and C.E. Kolb: Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6329-6336, 1991.
- Jayson, G.G. and B.J. Parsons: Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 1597-1607, 1973.
- Johnson, B.J., E.A. Betterton and D. Craig: Henry's law coefficients of formic and acetic acids, *J. Atmos. Chem.*, **24**, 113-119, 1996.
- Jonson, J.E. and I.S.A. Isaksen: Tropospheric ozone chemistry. The impact of cloud chemistry, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 99-122, 1993.
- Kames, J. and U. Schurath: Alkyl nitrates and bifunctional nitrates of atmospheric interest: Henry's law constant and their temperature dependencies, *J. Atmos. Chem.*, **15**, 79-95, 1992.
- Keene, W.C. and J.N. Galloway: Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world, *J. Geophys. Res.*, **88**, 5122-5130, 1983.
- Keene, W.C., A.A.P. Pszenny, D.J. Jacob, R.A. Duce, J.N. Galloway, J.J. Schultz-Tokos, H. Sievering and J.F. Boatman: The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere, *Global Geochem. Cycles*, **4**, 407-430, 1990.
- Keene, W.C., D.J. Jacob, A.A.P. Pszenny, R.A. Duce, J.J. Schultz-Tokos, J.N. Galloway: Comment on "Aqueous -phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt" by W.L. Chameides and A.W. Stelson, *J. Geophys. Res.*, **98**-D5, 9047-9049, 1993.
- Keene, W.C., B.W. Mosher, D.J. Jacob, J.W. Munger, R.W. Talbot, R.S. Artz, J.R. Maben, B.C. Daube and J.N. Galloway: Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia, *J. Geophys. Res.*, **100**-D5, 9345-9357, 1995.

- Keene, W.C., R. Sander, A.A.P. Pszenny, R. Vogt, P.J. Crutzen and J.N. Galloway: Aerosol pH in the marine boundary layer: a review and model evaluation, *J. Aeros. Sci.*, **29**, 339-356, 1998.
- Kelly, T.J., S.E. Schwartz and P.H. Daum: Detectability of acid producing reactions in natural clouds, *Atmos. Environ.*, **23-3**, 569-583, 1989.
- Kessler, E.: On the distribution and continuity of water substance in atmospheric circulations, *Meteor Monogr.*, **10-32**, 84pp., 1969.
- Kieber, R.J., M.F. Rhines, J.D. Willey, G. Brooks Avery Jr: Rainwater formaldehyde: Concentration, deposition and photochemical formation, *Atmos. Environ.*, **33-22**, 3659-3667, 1999.
- Kirchner, W., F. Welter, A. Bongartz and J. Kames: Trace gas exchange at the air water interface : Measurements of mass accommodation coefficients, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 427-449, 1990.
- Klamt A.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants of oxygenated compounds based on molecular orbital calculations, *Chemos.*, **32-4**, 717-726, 1996.
- Klett, J.D. and M.H. Davis: Theoretical collision efficiencies of cloud droplets at small Reynolds numbers, *J. Atmos. Sci.*, **30**, 107-117, 1973.
- Kok, G.L., S.N. Gitlin and A.L. Lazrus: Kinetics of the formation and decomposition of hydroxymethanesulfonate. *J. Geophys. Res.*, **91-D2**, 2801-2804, 1986.
- Kosak-Channing, L.F. and G.R. Helz: Solubility of ozone in aqueous solution of 0-0.6M ionic strength at 5-30°C, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 145-149, 1983.
- Kreidenweiss, S.M., Y. Zhang and G.R. Taylor: The effects of clouds on aerosol and chemical species and distribution, 2, chemistry model description and sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, **102-D20**, 23867-23882, 1997.
- Kwok, E.S.C. and R. Atkinson: Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, *Atmos. Environ.*, **29-14**, 1685-1695, 1995.
- Lagrange, J., P. Lagrange and G. Wenger: Kinetics of HMSA formation and of HMSA oxidation in presence of hydrogen peroxide, in: *Air Pollution Research Report 57: Homogeneous and Heterogeneous Chemical Processes in the Troposphere*, Mirabel, Ph. (Ed.), Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 144-149, 1996.
- Laj P., S. Fuzzi, M.C. Facchini, J.A. Lind, G. Orsi, M. Preiss, R. Maser, W. Jaeschke, E. Seyffer, G. Helas, K. Acker, W. Wieprecht, D. Möller, B.G. Arends, J.J. Möls, R.N. Colville, M.W. Gallagher, K.M. Beswick, K.J. Hargreaves, R.L. Storeron-West and M.A. Sutton: Cloud processing of soluble gases, *Atmos. Environ.*, **31-16**, 2589-2598, 1997.
- Laj, P., S. Fuzzi, A. Lazzari, L. Ricci, G. Orsi, A. Berner, U. Dusek, D. Schell, A. Günther, M. Wendisch, W. Wobrock, G. Frank, B.G. Martinsson and R. Hillamo: The size dependent composition of fog droplets, *Contrib. Atmos. Phys.*, **71-1**, 115-130, 1998.
- Lammel, G., D. Perner and P. Warneck: Decomposition of pernitric acid in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6141-6144, 1990.
- Lee, Y-N. and J.A. Lind: Kinetics of aqueous oxidation of nitrogen(III) by hydrogen peroxide, *J. Geophys. Res.*, **91**, 2793-2800, 1986.
- Lee, M., B.G. Heikes and D.W. O'Sullivan: Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review, *Atmos. Environ.*, **34-21**, 3475-3494, 2000.

- Lefèvre, F., G.P. Brasseur, I. Folkins, A.K. Smith and P. Simon: Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, **99**-D4, 8183-8195, 1994.
- Leibrock, E. and J. Slemr: Method for measurements of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air, *Atmos. Environ.*, **31**-20, 3329-3339, 1997.
- Lelievre, J. and P.J. Crutzen: The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, **12**, 229-227, 1991.
- Leriche, M., D. Voisin, N. Chaumerliac, A. Monod and B. Aumont: A model for tropospheric multiphase chemistry: Application to one cloudy event during the CIME experiment, *Atmos. Environ.*, **34**-29/30, 5015-5036, 2000a.
- Leriche, M., N. Chaumerliac and A. Monod: Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: A case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France), **submitted** to *Atmos. Environ.*, 2000b.
- Lescoat, V.: Physico-chimie des composés carbonylés dans les hydrométéores: Métrologie et application, études de mécanismes d'oxydation, thèse, Université Paris VII, UFR de chimie, 1989.
- Leu, M.-T. and R. Zhang: Solubilities of  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  and  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  in water and liquid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Geophys. Res. Lett.*, **26**-8, 1129-1132, 1999.
- Liang, J. and D.J. Jacob: Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **102**-D5, 5993-6002, 1997.
- Liang, J. and M.Z. Jacobson: A study of sulfur dioxide oxidation pathways over a range of liquid water contents, pH values, and temperatures, *J. Geophys. Res.*, **104**-D11, 13749-13769, 1999.
- Lide, D.R. and H.P.R. Frederikse: Handbook of Chemistry and Physics 76<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1995.
- Lind, J.A., A.L. Lazrus and G.L. Kok: Aqueous phase oxidation of sulfur(IV) by hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid, *J. Geophys. Res.*, **92**-D4, 4171-4177, 1987.
- Liou, K.N.: Radiation and cloud processes in the atmosphere, Second Edition, Oxford University Press, New-York, 1992.
- Liu, X., G. Mauersberger and D. Möller: The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry : an improvement of the EURAD model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, **31**-9, 3119-3135, 1997.
- Logager, T. and K. Sehested: formation and decay of peroxyxynitric acid: A pulse radiolysis study, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10047-10052, 1993.
- Logager, T., K. Sehested and J. Holoman: Rate constants of the equilibrium reactions  $\text{SO}_4^- + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{NO}_3$  and  $\text{SO}_4^- + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3$ , *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 539-543, 1993.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy and M.B. McElroy : Tropospheric chemistry: A global perspective, *J. Geophys. Res.*, **86**-C8, 7210-7254, 1981.
- Long, C.A. and B.H.J. Bielski: Rate of reaction of superoxide radical with chloride-containing species, *J. Phys. Chem.*, **84**, 555-557, 1980.
- Losno, R.: Trace metal acting as catalysts in a marine cloud: a box model study, *Phys. Chem. Earth (B)*, **24**-3, 281-286, 1999.

- Lurmann, F.W., A.C. Lloyd and R. Atkinson: A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, *J. Geophys. Res.*, **D91**, 10905-10936, 1986.
- Maaß, F., H. Elias and K.J. Wännowius: Kinetics of oxidation of hydrogen sulfite by hydrogen peroxide in aqueous solution: ionic strength effects and temperature dependence, *Atmos. Environ.*, **33**-27, 4413-4419, 1999.
- Madronich, S.: Photodissociation in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 9740-9752, 1987.
- Madronich, S. and J.G. Calvert: The NCAR Master Mechanism of the gas phase chemistry. NCAR technical Note, TN-333+SRT, Boulder Colorado, 1990.
- Madronich, S., and G. Weller: Numerical integration errors in calculated tropospheric photodissociation rate coefficients, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 289-300, 1990.
- Madronich, S. and S. Flocke: The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in: *The Handbook of Environmental Photochemistry, Vol. 2: Reactions and Processes. Part L*, O. Hutzinger Ed., Springer-Verlag, New York, pp. 1-26, 1998.
- Magi, L., C. Pallares, Ch. George, Ph. Mirabel: Uptake of ozone by aqueous solutions, In: *Air Pollution Research Report 57: Homogeneous and Heterogeneous Chemical Processes in the Troposphere*, Mirabel, Ph. Ed., Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 24-29, 1996.
- Manoj, S.V., M. Sharma and K.S. Gupta: Role of cuprous oxide in the autoxidation of aqueous sulphur dioxide and its atmospheric implications, *Atmos. Environ.*, **33**-10, 1503-1512, 1999.
- Marsh, A.R.W. and W.J. McElroy: The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution, *Atmos. Environ.*, **19**, 1075-1080, 1985.
- Martin, L.R. and M.W. Hill : The iron catalyzed oxidation of sulfur : Reconciliation of the literature rates, *Atmos. Environ.*, **21**-6, 1487-1490, 1987.
- Martin, L.R., M.P. Easton, J.W. Foster and M.W. Hill: Oxidation of hydroxymethanesulfonic acid by Fenton's reagent, *Atmos. Environ.*, **23**-3, 563-568, 1989.
- Maruthamuthu, P. and P. Neta: Radiolytic chain decomposition of peroxomonosphosphoric and peroxomonosulfuric acids, *J. Phys. Chem.*, **81**, 937-940, 1977.
- Matthijsen, J., P.T.H. Builtjes, E.W. Meijer and G. Boersen: Modelling cloud effects on ozone on a regional scale : a case study, *Atmos. Environ.*, **31**-19, 3227-3238, 1997.
- Mauldin III, R.L., S. Madronich, S.J. Flocke, F.L. Eisele, G.J. Frost, A.S.H. Prevot: New insights on OH: Measurements around and in clouds, *Geophys. Res. Lett.*, **24**-23, 3033-3036, 1997.
- McElroy W.J.: Sources of hydrogen peroxide in cloudwater, *Atmos. Environ.*, **20**-3, 427-438, 1986.
- McElroy, W.J. and S.J. Waygood: Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**-10, 1513-1521, 1991.
- McElroy, X.J.: The interactions of gases with aqueous aerosol particles, Central Electr. Gen. Board, Part IV, 1997.
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H.W. Pätz and A. Volz-Thomas: Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 313-335, 1993.
- Milford, J.B., D. Gao, A.G. Russell, G.J. McRae: Use of sensitivity analysis to compare chemical mechanisms for air-quality modeling, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1179-1189, 1992.

- Millero, F.J., J.P. Hershey, G. Johnson and J.-Z. Zhang: The solubility of SO<sub>2</sub> and the dissolution of H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in NaCl solutions, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 377-389, 1989.
- Millet, M., A. Sanusi and H. Wortham: Chemical composition of fogwater in an urban area: Strasbourg (France), *Environ. Pollu.*, **94**-3, 345-354, 1996.
- Möller, D. and G. Mauersberger: Modelling of cloud water chemistry in polluted areas, in: *Precipitation Scavenging and Atmospheric-Surface Exchange, Vol. 1*, Schwartz, S.E. and W.G.N. Slinn Eds., Hemisphere Publ. Corp., Washington, pp. 551-562, 1992a.
- Möller, D. and G. Mauersberger: Cloud chemistry effects on tropospheric photooxidants in polluted atmosphere - model results, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 153-165, 1992b.
- Möller, D. and G. Mauersberger: Aqueous phase chemical reaction system used in cloud chemistry modelling, in: *Clouds: Models and Mechanisms, EUROTRAC Special Publications*, ISS Garmisch-Partenkirchen, Germany, pp. 77-93, 1995.
- Möller, D., K. Acker, W. Wiprecht: A relationship between water content and chemical composition in clouds, *Atmos. Res.*, **41**, 321-335, 1996.
- Monod, A.: La réactivité troposphérique des composés organiques oxygénés en phase aqueuse : étude expérimentale et évaluation de son impact sur la capacité oxydante de l'atmosphère par une approche multiphasique, thèse, Université Paris VII, U. F. R. de chimie, 1997.
- Monod, A. and P. Carlier: Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, *Atmos. Environ.*, **33**, 4431-4446, 1999.
- Monod, A., A. Chebbi, R. Durand-Jolibois and P. Carlier: Oxydation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions, *Atmos. Environ.*, **in press**, 2000.
- Mozurkewich, M.: Comment on "Possible role of NO<sub>3</sub> in the nighttime chemistry of a cloud", *J. Geophys. Res.*, **91**-D13, 14569-14570, 1986.
- Müller, F. and G. Mauersberger: Case study on the interaction of size dependent multiphase chemistry and detailed microphysics, *Atmos. Res.*, **32**, 273-288, 1994.
- Müller, F.: Compilation of mass accommodation coefficients, [http://www.mi.uni-hamburg.de/technische\\_meteorologie/Meso/homepages/fmueller/mass\\_acc.html](http://www.mi.uni-hamburg.de/technische_meteorologie/Meso/homepages/fmueller/mass_acc.html), 1999.
- Munger, J.W., J. Collett, Jr., B.C. Daube, Jr. And M.R. Hoffmann: Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs, *Tellus*, **41B**-3, 230, 1989.
- Munger, J.W., D.J. Jacob, B.C. Daube and L.W. Horowitz: Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia, *J. Geophys. Res.*, **100**-D5, 9325-9333, 1995.
- Nair, S.K. and L.K. Peters: Studies on non-precipitating cumulus cloud acidification, *Atmos. Environ.*, **23**-6, 1399-1423, 1989.
- National Bureau of Standards: Selected values of chemical thermodynamic properties, 1. N.B.S. Technical Note 270(1), 124 pp., 1965.
- Neta, P., R.E. Huie and A.B. Ross: Rate constant for reactions of peroxy radicals in fluid solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **100**, 3241-3247, 1990.
- Nickerson, E.C., E. Richard, R. Rosset, D.R. Smith: The numerical simulation of clouds, rain and airflow over the Vosges and Black Forest mountain: A meso-β model with parameterized microphysics, *Mont. Weather Rev.*, **23**, 477-487, 1986.

- Noone, K.J., R.J. Charlson, D.S. Covert, J.A. Ogren and J. Heintzenberg: Design and calibration of a counterflow virtual impactor for sampling of atmospheric fog and cloud droplets, *Aer. Sci. Technol.*, **8**, 235-244, 1988a.
- Noone, K.J., R.J. Charlson, D.S. Covert, J.A. Ogren and J. Heintzenberg: Cloud droplets: Solute concentration is size dependent, *J. Geophys. Res.*, **93**-D8, 9477-9482, 1988b.
- Noone, K.J., J.A. Ogren and J. Heintzenberg: An examination of clouds at a mountain-top site in central Sweden: The distribution of solute within cloud droplets, *Atmos. Res.*, **25**-1/3, 3-15, 1990.
- Noone, K.J., J.A. Ogren, K. Birgitta Noone, A. Hallberg, S. Fuzzi and J.A. Lind: Measurements of the partitioning of hydrogen peroxide in a stratiform cloud, *Tellus*, **43B**, 280-290, 1991.
- Novic, M., I. Grgic, M. Poe and V. Hudnik: Iron-catalyzed oxidation of S(IV) species by oxygen in aqueous solution: influence of pH on the redox cycling of iron, *Atmos. Environ.*, **30**-24, 4191-4196, 1996.
- Ogawa, N., R. Kikuchi, T. Okamura, T. Adzuhata, M. Kajikawa and T. Ozeki: Cloud droplet size dependence of the concentrations of various ions in cloud water at a mountain ridge in northern Japan, *Atmos. Res.*, **51**-1, 77-80, 1999.
- Ogren, J.A., K.J. Noone, A. Hallberg, J. Heintzenberg, D. Schell, A. Berner, I. Solly, C. Kruis, G. Reischl, B.G. Arends and W. Wobrock: Measurements of the size dependence of the concentration of non-volatile materials in fog droplets, *Tellus*, **44B**-5, 570-580, 1992.
- Olson, T.M. and M.R. Hoffmann: Hydroxyalkylsulfonate formation: Its role as a S(IV) reservoir in atmospheric water droplets, *Atmos. Environ.*, **23**-5, 985-997, 1989.
- O'Sullivan, D.W., M. Lee, B.C. Noone and B.G. Heikes: Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3241-3247, 1996.
- Padmaja, S., P. Neta, R.E. Huie: Rate constant for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature dependence and solvent dependence, *J. Phys. Chem.*, **25**-3, 445-455, 1993.
- Pandis, S.N. and J.H. Seinfeld: Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry, *J. Geophys. Res.*, **94**, 1105-1126, 1989.
- Pandis, S.N., J.H. Seinfeld and C. Pilinis: Chemical composition differences in fog and cloud droplets of different sizes, *Atmos. Environ.*, **24A**-7, 1957-1969, 1990.
- Pandis, S.N. and J.H. Seinfeld: Should bulk cloudwater or fogwater obey Henry's law?, *J. Geophys. Res.*, **96**-D6, 10791-10798, 1991.
- Pandis, S.N. and J.H. Seinfeld: Reply, *J. Geophys. Res.*, **97**-D5, 6079-6081, 1992.
- Park, J.Y. and Y.-N. Lee: Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6294-6302, 1988.
- Pehkonen, S.O., R. Slefert, Y. Erel, S. Webb and M.R. Hoffmann: Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2056-2062, 1993.
- Pitzer, K.S.: Ion interaction approach: Theory and data correlation, in: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2<sup>nd</sup> ed.*, Pitzer, K.S. Ed., CRC Press, pp. 75-153, 1991.

- Ponche, J.L., Ch. George, Ph. Mirabel: Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>, *J. Atmos. Chem.*, **16-1**, 1-21, 1993.
- Poppe, D. et al.: Gas-Phase Reactions in Atmospheric Chemistry and Transport Models: a model intercomparison, in: *EUROTRAC Special Publications*, ISS Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1996.
- Pruppacher, H.R. and J.D. Klett: Microphysics of Clouds and Precipitation, 2<sup>nd</sup> Ed., 954 pp, Reidel, Dordrecht, 1997.
- Qin, Y. and W.L. Chameides: The removal of soluble species by warm stratiform clouds, *Tellus*, **38B**, 285-299, 1986.
- Qin, Y.: Numerical simulation of pollutants removal by precipitation, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 143-151, 1992.
- Rao, X. and J.L. Collett Jr: The drop size-dependence of iron and manganese concentrations in clouds and fogs: Implications for sulfate production, *J. Atmos. Chem.*, **30**, 273-289, 1998.
- Ravishankara A.R.: Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science*, **276**, 381-384, 1997.
- Reese, A., H. Herrmann and R. Zellner: Kinetic and spectroscopic investigations of the Br<sub>2</sub>-radical in aqueous solution, in: *Proceedings of the EUROTRAC-2 '98 Symposium*, Borrell, P.M. and P. Borrell (Eds.), WIT Press, Southampton, pp. 714-718, 1999.
- Régimbal, J.-M. and M. Mozurkewich: Peroxynitric acid decay mechanisms and kinetics at low pH, *J. Phys. Chem.*, **101**-47, 8822-8829, 1997.
- Rettich, T.R.: Some photochemical reactions of aqueous nitric acid, *Dissert. Abst. Inter. B. Sci. Engen.*, **38**, 59-68, 1978.
- Richard, E., J.P. Pinty and N. Chaumerliac: Numerical simulation of orographic enhancement of rain with a mesoscale model, *J. Climate Appl. Meteor.*, **26**, 661-669, 1984.
- Richard, E. and N. Chaumerliac: Effects of different parameterizations on the simulation of mesoscale orographic precipitation, *J. Appl. Meteor.*, **28**, 1197-1212, 1989.
- Richards, L.W., J.A. Anderson, D.L. Blumenthal and J.A. McDonald: Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles cloud water, *Atmos. Environ.*, **17**-4, 911-914, 1983.
- Richards, L.W.: Airborne chemical measurements in nighttime stratus clouds in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.*, **29**-1, 27-46, 1995.
- Ricci, L., S. Fuzzi, P. Laj, A. Lazzari, G. Orsi, A. Berner, A. Günther, W. Jaeschke, M. Wendisch and B.G. Arends: Gas-liquid equilibria in polluted fog, *Contr. Atmos. Phys.*, **71**-1, 159-170, 1998.
- Roelofs, G.J.H.: Drop size dependent sulfate distribution in a growing cloud, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 109-118, 1992.
- Rudich, Y., R.K. Talukdar, A.R. Ravishankara and R.W. Fox: Reactive uptake of NO<sub>3</sub> on pure water and ionic solutions, *J. Geophys. Res.*, **101**, 21023-21031, 1996.
- Ruggaber, A., R. Dlugi, A. Bott, R. Forkel, H. Hermann and H.-W. Jacobi: Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the aqueous-phase in the troposphere, *Atmos. Environ.*, **31**-19, 3137-3150, 1997.
- Ruhnke, R.: Ein verfahren zur analyse von chemischen reaktionssystemen und zur erstellung von chemiemodulen für atmosphärische modelle, Ph.-D thesis, University of Essen, 1995.



- Saastad, O.W., T. Ellermann and C.J. Nielsen: On the adsorption of NO and NO<sub>2</sub> on cold H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> surfaces, *Geophys. Res. Let.*, **20**-12, 1191-1193, 1993.
- Sander, R., J. Lelieveld and P.J. Crutzen: Modelling of the night-time nitrogen and sulfur chemistry in size resolved droplets of an orographic cloud, *J. Atmos. Chem.*, **20**, 89-116, 1995.
- Sander R. and P.J. Crutzen: Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *J. Geophys. Res.*, **101**-D4, 9121-9138, 1996.
- Sander R.: Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Version 3), <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, 1999a.
- Sander R: Modeling atmospheric chemistry: Interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles, *Surveys in Geophysics*, **20**-1, 1-31, 1999b.
- Sander, R. and P.J. Crutzen: Comment on "A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry" by H. Herrmann et al., *Chemos.*, **41**, 631-632, 2000.
- Sanhueza, E., M. Santana and M. Hermoso: Gas and aqueous phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site, *Atmos. Environ.*, **26A**-8, 1421-1426, 1992.
- Sauer, F., S. Limbach, G.K. Moortgat: Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in marine troposphere during Fieldvoc-campaign, in: *Physico-chemical behaviours of atmospheric pollutants, Proceedings of the six European Symposium, Varese, 18-22 October 1991*, Angeletti et al. (Eds.), pp. 245-251, 1992.
- Sauer, F., G. Schuster, C. Schäfer and G.K. Moortgat: Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in cloud and rainwater on the Kleiner Feldberg during Feldex, *Geophys. Res. Let.*, **23**-19, 2605-2608, 1996.
- Saxena, P. and L.M. Hildemann: Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, **24**, 57-109, 1996.
- Schell, D., W. Wobrock, R. Maser, M. Preiss, W. Jaeschke, H.-W. Georgii, M.W. Gallagher, K.N. Bower, K.M. Beswick, S. Pahl, M.C. Facchini, S. Fuzzi, A. Wiedensohler, H.-C. Hansson and M. Wendisch: The size dependent chemical composition of cloud droplets, *Atmos. Environ.*, **31**-16, 2561-2576, 1997a.
- Schell, D., R. Maser, W. Wobrock, W. Jaeschke, H.-W. Georgii, G.P.A. Kos, B.G. Arends, K.M. Beswick, K.N. Bower and M.W. Gallagher: A two-stage impactor for fog droplet collection: Design and performance, *Atmos. Environ.*, **31**-16, 2671-2679, 1997b.
- Schmidt, K.H.: Electrical conductivity techniques for studying the kinetics of radiation induced chemical reactions in aqueous solution, *Inter. J. Radiat. Phys. Chem.*, **4**, 439-468, 1972.
- Schuchmann, M.N., C. Von Sonntag: the rapid hydration of the acetyl radical: A pulse radiolysis study of acetaldehyde in aqueous solution, *J. Atmos. Chem.*, **110**, 5698-5701, 1988.
- Schurath, U., A. Bongartz, J. Kames, C. Wunderlich and T. Carstens: Laboratory determination of physico-chemical rate parameters pertinent to mass transfer into cloud and fog droplets. In: *Heterogeneous and Liquid Phase Processes, Vol. 2 of Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Warneck, P. Ed., Springer, Berlin, pp. 182-189, 1996.

- Schwartz, S.E. and J.E. Freiberg: Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: application to oxidation of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, **15**-7, 1129-1144, 1981.
- Schwartz S.E.: Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in: *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, Jaeschke, W. Eds., NATO ASI Series, G6, Springer-Verlag, pp. 415-471, 1986.
- Schweitzer, F., L. Magi, Ch. George, Ph. Mirabel: Uptake rate measurements of methane-sulfonic acid and glyoxal by aqueous droplets, *J. Phys. Chem.*, **102**, 593-600, 1998.
- Sehested, K., J. Holeman and J.E. Hart: Rate constants and products of the reactions of  $e_{aq}^-$ , O<sub>2</sub><sup>-</sup> and H with ozone in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1951-1954, 1983.
- Sehested, K., J. Holeman, E. Bjergbakke and E.J. Hart: A pulse radiolytic study of the reaction OH + O<sub>3</sub> in aqueous medium, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4144-4147, 1984.
- Sehested, K., T. Logager, J. Holoman and O.J. Nielsen: Formation and reactions of the NO<sub>3</sub> radical in aqueous solution, in: *Proceedings of EUROTRAC Symposium '94: Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*, Borrell P.M., P. Borrell, T. Cvitas and W. Seiler Eds., SPB Academic Publishing, the Hague, pp. 999-1004, 1994.
- Seidl, W.: Ionic concentrations and initial S(IV)-oxidation rates in droplets during the condensational stage of cloud, *Tellus*, **41B**, 32-50, 1989.
- Seidl, W.: Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles, *Atmos. Environ.*, **34**-28, 4917-4932, 2000.
- Seigneur, C. and P. Saxena: A study of atmospheric acid formation in different environments, *Atmos. Environ.*, **18**-10, 2109-2124.
- Seigneur, C. and P. Saxena: A theoretical investigation of sulfate formation in clouds, *Atmos. Environ.*, **22**-1, 101-115, 1988.
- Seigneur, C. and A.M. Wegrecki: Mathematical modeling of cloud chemistry in the Los Angeles basin, *Atmos. Environ.*, **24A**-5, 989-1006, 1990.
- Siefert, R.L., S.M. Webb and M.R. Hoffmann: Determination of photochemically available iron in ambient aerosols, *J. Geophys. Res.*, **101**-D9, 14441-14449, 1996.
- Sillen, G.L. and A.E. Martell: Stability constants of metal-ion complexes, *Special Pub.-Chem. Soc.*, **17**, 357, 1964.
- Sillman, S., J.A. Logan and S.C. Wofsy: The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J. Geophys. Res.*, **95**, 1837-1851, 1990.
- Simpson, D., Y. Andersson-Sköld and M.E. Jenkin: Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model: Current status, EMEP MSC-W Note 2/93, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, 1993.
- Smith, B.T.: ZERPOL: A zero finding algorithm for polynomials using Laguerre's method, Technical Report, Department of Computer Science, University of Toronto, Canada, 1967.
- Smith, R.M. and A.E. Martell: Critical stability constants, in: *Vol. 4: Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York, 1976.
- Snider, J.R. and G.A. Dawson: Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile: Concentrations in the southwestern United States and Henry's law data, *J. Geophys. Res.*, **90**-D2, 3797-3805, 1985.
- Stemmler, K. and U. Von Gunten: OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 1. Reactions of peroxy radicals derived from 2-butoxyethanol in water, *Atmos. Environ.*, **34**-25, 4241-4252, 2000a.

- Stemmler, K. and U. Von Gunten: OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 2. Reactions of peroxy radicals with transition metals, *Atmos. Environ.*, **34-25**, 4253-4264, 2000b.
- Stern, R.M.: Entwicklung und anwendung eines dreidimensionalen photochemischen ausbreitungsmodells mit verschiedenen chemischen mechanismen, In: *Meteorologische Abhandlungen 8*, Institut für Meteorologie der Freien Universität Berlin, Verlag von Dietrich Reimer, Berlin, 1994.
- Stockwell, W.R., P. Middleton, J.S. Chang and X. Tang: The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modelling, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16343-16367, 1990.
- Stockwell, W.R. and D. Kley: The Euro-RADM mechanism: A gas-phase chemical mechanism for European air quality studies, Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), Jülich, Germany, 1994.
- Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn and S. Seefeld: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling, *J. Geophys. Res.*, **102-D22**, 847-879, 1997.
- Strand, A. and Ø. Hov: A two dimensional global study of tropospheric ozone production, *J. Geophys. Res.*, **D99**, 22877-22895, 1994.
- Strehlow, H. and I. Wagner: Flash photolysis in aqueous nitrite solutions, *Zeit. Phys. Chem. (Wiesbaden)*, **132**, 151-160, 1982.
- Suzuki, T., K. Ohtaguchi and K. Koide: Application of principal components analysis to calculate Henry's law constant from molecular structure, *Comp. Chem.*, **16-1**, 41-52, 1992.
- Tang, Y., R.P. Thorn, R.L. Mauldin III and P.H. Wine: Kinetics and spectroscopy of the  $\text{SO}_4^-$  radical in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **44**, 243-258, 1988.
- Taylor, G.R.: Sulfate production and deposition in midlatitude continental cumulus clouds, Part II, chemistry model formulation and sensitivity analysis, *J. Atmos. Sci.*, **46**, 1991-2007, 1989.
- Tenberken, B. and K. Bächmann: Development of new methods for the analysis of single cloud-, fog- and raindrops by capillary electrophoresis, *J. Chromato. A*, **A775**, 372-377, 1997.
- Tenberken, B. and K. Bächmann: Sampling and analysis of single cloud and fog drops, *Atmos. Environ.*, **32-10**, 1757-1763, 1998.
- Thomas, K., A. Volz-Thomas, D. Mihelcic, H.G.J. Smit and D. Kley: On the exchange of  $\text{NO}_3$  radicals with aqueous solutions: Solubility and sticking coefficient, *J. Atmos. Chem.*, **29**, 17-43, 1998.
- Treinin, A.: The photochemistry of oxyanions, *Israel J. Chem.*, **8**, 103-113, 1970.
- Twohy, C.H., P.H. Austin and R.J. Charlson: Chemical consequences of the initial diffusional growth of cloud droplets: a clean marine case, *Tellus*, **41B**, 51-60, 1989.
- Voisin, D.: Composition chimique détaillée du nuage mixte : Etude in situ des mécanismes d'incorporation d'acides forts et faibles dans la précipitation solide, thèse, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 1998.
- Voisin, D., M. Legrand and N. Chaumerliac: Scavenging of acidic gases ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , and  $\text{SO}_2$ ) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France), *J. Geophys. Res.*, **105-D5**, 6817-6835, 2000.
- von Sonntag, C. and H.P. Schuchmann: Peroxy radicals in aqueous solution, in: *Peroxy Radicals*, Alfassi, Z.B. (Ed.), Wiley, Chichester, England, pp. 173-234, 1997.

- Verwer, J.G., J.G. Blom, M. Van Loon and E.J. Spee: A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems, *Atmos. Environ.*, **30**-1, 49-58, 1996.
- Wagner, I., H. Strehlow and G. Busse: Flash photolysis of nitrate ions in aqueous solution, *Zeit. Phys. Chem. (Wiesbaden)*, **123**, 1-33, 1980.
- Walcek, C.J. and G.R. Taylor: A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds, *J. Atmos. Sci.*, **43**, 339-355, 1986.
- Walcek, C.J., H. Yuan and W.R. Stockwell: The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and non-polluted clouds, *Atmos. Environ.*, **31**, 1221-1237, 1997.
- Wang, T.X. and D.W. Margerum: Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms, *Inorga. Chem.*, **33**-6, 1050-1055, 1994.
- Warneck, P. and J. Ziajka: Reaction mechanism of the Iron(III)-catalyzed autoxidation of bisulfite in aqueous solution: Steady state description for benzene as radical scavenger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99-1, 59-65, 1995.
- Warneck, P.: Chemistry of the Natural Atmosphere, Second Edition, Dmowska R., J.R. Holton and H.T. Rossby Eds., *International Geophysics Series, Vol. 71*, Academic press, INC., 927 pp., 2000.
- Wells, M., K.N. Bower, T.W. Choularton, J.N. Cape, M.A. Sutton, R.L. Storeton-West, D. Fowler, A. Wiedensohler, H.-C. Hansson, B. Svenningsson, E. Swietlicki, M. Wendisch, B. Jones, G. Dollard, K. Acker, W. Wieprecht, M. Preiss, B.G. Arends, S. Pahl, A. Berner, C. Kruisz, P. Laj, M.C. Facchini and S. Fuzzi: The reduced nitrogen budget of an orographic cloud, *Atmos. Environ.*, **31**-6, 2599-2614, 1997.
- Wells, M., T.W. Choularton and K.N. Bower: A modelling study of the interaction of ammonia with cloud, *Atmos. Environ.*, **32**-3, 359-363, 1998.
- Weschler, C.J., M.L. Mandich and T.E. Graedel: Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.*, **91**-D4, 5189-5204, 1986.
- Whitby, K.T.: The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, **12**, 135-159, 1978.
- Whitfield, M.: Activity coefficients in natural waters, in: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 2*, Pytkowicz, R.M. Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., pp. 153-299, 1979.
- Wilkinson, J.H.: The algebraic eigenvalue problem, Clarendon Press, 1965.
- Wine, P.H., Y. Tang, R.P. Thorn, J.R. Wells and D.D. Davis: Kinetics of aqueous-phase reactions of the SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radical with potential importance in cloud chemistry, *J. Geophys. Res.*, **94**, 1085-1094, 1989.
- Winiwarter, W., H. Puxbaum, S. Fuzzi, M.C. Facchini, G. Orsi, N. Beltz, K. Enderle and W. Jaeschke: Organic acid gas and liquid measurements in Po valley fall-winter conditions in the presence of fog, *Tellus*, **40B**, 348-357, 1988.
- Winiwarter, W., B. Brantner and H. Puxbaum: Comment on "Should bulk cloudwater or fogwater obey Henry's law?" by S. N. Pandis and J. H. Seinfeld, *J. Geophys. Res.*, **97**-D5, 6075-6078, 1992.
- Winiwarter, W., H. Fierlinger, H. Puxbaum, M.C. Facchini, B.G. Arends, S. Fuzzi, D. Schell, U. Kaminski, S. Pahl, T. Schneider, A. Berner, I. Solly and C. Kruisz: Henry's law and the behavior of weak acids and bases in fog and cloud, *J. Atmos. Chem.*, **19**, 173-188, 1994.

- Worsnop, D.R., M.S. Zahniser, C.E. Kolb, J.A. Gardner, L.R. Watson, J.M. Van Doren, J.T. Jayne and P. Davidovits: Temperature dependence of mass accommodation of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on aqueous surfaces, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1159-1172, 1989.
- Wurzler, S., A.I. Flossmann, H.R. Pruppacher and S.E. Schwartz: The scavenging of nitrate by clouds and precipitation, *J. Atmos. Chem.*, **20**, 259-280, 1995.
- Wurzler S.: The scavenging of nitrogen compounds by clouds and precipitation : Part II. The effects of cloud microphysical parameterization on model predictions of nitric acid scavenging by clouds, *Atmos. Res.*, **47-48**, 219-233, 1998.
- Xing, L. and W.L. Chameides: Model simulations of rainout and washout from a warm stratiform cloud, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 1-26, 1990.
- Xing, L. and W.L. Chameides: Model studies of the impact of chemical inhomogeneity on SO<sub>2</sub> oxidation in warm stratiform clouds, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 109-129, 1991.
- Zellner, R., M. Exner and H. Herrmann: Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 308 and 351 nm in the temperature range 278-353K, *J. Atmos. Chem.*, **10**, 411-425, 1990.
- Zellner, R., H. Herrmann, M. Exner, H.-W. Jacobi, G. Raabe and A. Reese: Formation and reactions of oxidants in the aqueous phase, in: *Heterogeneous and Liquid Phase Processes, Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere Vol. 2*, Warneck P. Ed., Springer, Berlin, pp. 146-152, 1996.
- Zhang, Y., Kreidenweis, S.M. and G. Feingold: Stratocumulus processing of gases and cloud condensation nuclei: 2. Chemistry sensitivity analysis, *J. Geophys. Res.*, **104**-D13, 16061-16080, 1999.
- Zheng, D.-Q., T.-M. Gua and H. Knapp: Experimental and modelling studies on the solubility of CO<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> in water and aqueous NaCl solutions under low pressures, *Fluid Phase Equilib.*, **129**, 197-209, 1997.
- Zhu, X., J.M. Prospero, D.L. Savoie, F.J. Mollero, R.G. Zika, E.S. Saltzman: Photoreduction of Iron(III) in marine mineral aerosol solutions, *J. Geophys. Res.*, **98**-D5, 9039-9046, 1993.
- Ziajka, J., F. Beer and P. Warneck: Iron-catalyzed oxidation of bisulphite aqueous solution: Evidence for a free radical chain mechanism, *Atmos. Environ.*, **28**-15, 2549-2552, 1994.
- Zuo, Y. and J. Hoigné: Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **26**-5, 1014-1022, 1992.











---

## **Développement d'un modèle de chimie multiphase couplé à un modèle de microphysique quasi-spectral : Application à un événement nuageux échantillonné au Puy de Dôme.**

### **RESUME**

La présence de nuages influence la capacité oxydante de la troposphère, mais aussi le bilan radiatif de la planète notamment à travers les processus liés à la chimie multiphase qui restent mal connus.

Le but de ce travail était d'améliorer notre compréhension des processus physico-chimiques au sein des nuages. Pour cela, nous avons développé un modèle numérique de chimie multiphase couplé à un modèle de microphysique (Berry et Reinhardt, 1974), fondé sur le modèle de chimie gazeuse de Madronich et Calvert (1990), le mécanisme réactionnel développé par Jacob (1986), une compilation exhaustive des données de la littérature et des collaborations avec des cinéticiens. Afin d'effectuer le lien nécessaire à la compréhension de la chimie multiphase entre les données de laboratoire et les données de terrain, le modèle dans sa version non couplée a été appliqué dans le cadre d'un événement nuageux échantillonné au Puy de Dôme (Voisin et coll., 2000). Ces résultats montrent en général la capacité du modèle à reproduire les comportements observés et sa capacité d'analyse de la réactivité du système chimique nuageux (Leriche et coll., 2000a). Notamment, une nouvelle voie réactionnelle d'oxydation du S(IV) par l'acide pernitrique en acide fort a été mise en évidence.

Finalement, le modèle couplé chimie/microphysique a été appliqué au même événement nuageux sur la base d'un scénario académique afin de quantifier l'influence de la formation de la pluie sur le régime chimique précédemment étudié. Les résultats principaux obtenus (Leriche et coll., 2000b) montrent que la présence de nuages exerce deux effets différents sur la chimie troposphérique : un effet direct de lessivage des espèces chimiques par transfert de masse, solubilité et réactivité, et un effet indirect lié aux transferts microphysiques de l'eau nuageuse en eau précipitante et à la redistribution d'espèces réactives entre l'air interstitiel, l'eau nuageuse et l'eau précipitante.

Mots-clés : chimie troposphérique multiphase, photochimie aqueuse, modélisation, microphysique, Puy de Dôme.

---

## **Development of a multiphase chemistry model coupled with a quasi-spectral microphysical model : Application to one cloudy event sampled at the Puy de Dôme mountain.**

### **ABSTRACT**

Clouds influence the oxidizing capacity of the troposphere and also, the radiative balance of the planet through the multiphase chemical processes which are still poorly understood.

The aim of this work was to improve our understanding of the physico-chemical processes inside clouds. For this purpose, a numerical model of multiphase chemistry has been developed and coupled with a microphysical model (Berry and Reinhardt, 1974) based on the gas phase chemistry model of Madronich and Calvert (1990), the chemical mechanism of Jacob (1986), an exhaustive compilation of data from the literature and collaborations with kinetics researchers. In order to perform the necessary link for the understanding of the multiphase chemistry between experimental in situ data and laboratory data, the model in its non coupled version has been applied to a cloudy event sampled at the Puy de Dôme mountain (Voisin et al., 2000). These results show the ability of the model to reproduce generally observed behaviour and to analyse the reactivity of the cloud chemical system (Leriche et al., 2000a). In particular, a new oxidation pathway of S(IV) by pernitric acid into strong acid has been identified.

Finally, the coupled model has been applied to the same cloudy event with a academic scenario in order to quantify the influence of the rain formation on the chemical regime previously described. The main results (Leriche et al., 2000b) show that the presence of clouds results in two different effects on the tropospheric chemistry: a direct effect of chemical species scavenging through mass transfer, solubility and reactivity, and an indirect effect through microphysical conversions of cloud water into rainwater which lead to the redistribution of reactive species between interstitial air, cloud water and rainwater.

Key-words: tropospheric multiphase chemistry, aqueous photochemistry, numerical modelling, microphysics, Puy de Dôme mountain.

---

**Thèse présentée par Maud LERICHE à l'Université Blaise Pascal (Clermont II) le 8 décembre 2000 pour l'obtention du titre de Docteur en Physique de l'Atmosphère**